



TU Clausthal

Mechanische Stabilität von Nanopartikel-Agglomeraten bei mechanischen Belastungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der
Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von
Manuel Gensch
aus Beeskow

genehmigt von der Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
10.01.2018

Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling
Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Hubert Schwarze
Erster Gutachter/Betreuer:	Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Stefan Will

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit so tatkräftig unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber für die fachliche und persönliche Unterstützung bei der Bearbeitung der Projekte sowie die vielen hilfreichen Diskussionen und Ideen während der letzten Jahre. Prof. Dr.-Ing. Stefan Will danke ich für die Übernahme des Koreferats und die stets sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen des MPaC-Projekts.

Weiterer Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Clausthal, die mich während meiner Zeit begleitet und unermüdlich unterstützt haben. Für die stets sehr gute und angenehme Zusammenarbeit möchte ich mich bei Dr.-Ing. Kurt Legenhausen, Katrin Ernst, Lintao Zeng, Fei Qi, Musaddik Dudic, Dagmar Koch, Aurina Martinéz Arias, Patrick Post, Mathias Stender, Alexander Werner, Christian Spötter. Im Speziellen bedanke ich mich bei Stephan Rennecke für die vielen Ratschläge während der experimentellen Arbeiten sowie hilfreichen Diskussionen und Ideen. Weiterer Dank gilt Peggy Knospe für ihre Hilfe am Elektronenmikroskop und ihre tatkräftige Unterstützung. Henning Dunemann, Roland Koch und Corinna Leder danke ich für die sehr gute, kooperative sowie sehr hilfreiche Zusammenarbeit bei der Realisierung der experimentellen Anlagen.

Das größte Dankeschön geht an meine Eltern und Familie, ohne die ich nie soweit gekommen wäre. All meinen Freunden gilt ein ganz besonderer Dank für die Unterstützung in allen Lebenslagen der letzten Jahre, ohne die diese Arbeit nicht hätte entstehen können.

Anne danke ich ganz besonders für ihre ausdauernde Unterstützung und das Rückbesinnen darauf, dass es auch andere wichtige Dinge im Leben gibt.

Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre, dass ich

- die Regeln der geltenden Promotionsordnung kenne und eingehalten habe und mit einem Promotionsverfahren nach den Bestimmungen der Promotionsordnung vom 15.11.2016 einverstanden bin,
- Dritten weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Vermittlungstätigkeiten oder für die inhaltliche Ausarbeitung der Dissertation erbracht habe (d. h. die wissenschaftliche Arbeit darf weder in Teilen noch in Gänze von Dritten gegen Entgelt oder sonstige Gegenleistung erworben oder vermittelt worden sein),
- die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere akademische Prüfung eingereicht habe,
- die "Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis und Verfahren bei Verdacht auf wissenschaftliches Fehlverhalten für die Technische Universität Clausthal"nebst Anlagen 1 und 2 erhalten und inhaltlich zur Kenntnis genommen habe.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die Dissertation selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Die wörtliche oder sinngemäße Übernahme von Abschnitten aus Texten Dritter habe ich kenntlich gemacht.

Mir ist bekannt, dass gemäß § 156 StGB bzw. § 161 Abs. 1 StGB eine vorsätzliche falsche Versicherung an Eides Statt bzw. eine fahrlässige Versicherung an Eides Statt mit Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bzw. mit Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder mit Geldstrafe bestraft werden kann.

Aschaffenburg, den 15.08.2018

Manuel Gensch

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Strukturbeschreibung von Nanopartikel-Agglomeraten	5
2.2	Mechanische Stabilität von Nanopartikel-Agglomeraten	8
2.3	Dispergierung von Nanopartikel-Agglomeraten mittels Strömungskräften	14
2.3.1	Dispergierung in Beschleunigungsströmungen	14
2.3.2	Dispergierung in Scherströmungen	17
2.3.3	Dispergierung in turbulenten Strömungen	19
2.4	Impaktion von Nanopartikeln und Nanopartikel-Agglomeraten	20
2.4.1	Fragmentierung von Nanopartikel-Agglomeraten durch Impaktion	21
2.4.2	Abspringen von Nanopartikeln und Nanopartikel-Agglomeraten während der Impaktion	26
3	Experimenteller Aufbau und Methoden	37
3.1	Partikelsynthesen	38
3.1.1	Metallische Nanopartikel-Agglomerate	38
3.1.2	Metalloxidische Nanopartikel-Agglomerate	40
3.2	Scherbeanspruchung	41
3.3	Turbulente Beanspruchung	43
3.4	Beanspruchung bei Wandkollisionen	45
4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Beanspruchung in Scherströmungen und Beschleunigungsströmungen	53
4.2	Beanspruchung in turbulenter Strömung	58
4.3	Beanspruchung durch Impaktion	60
4.3.1	Charakterisierung des schrägen Impaktors	61
4.3.2	Fragmentierung	66
4.3.3	Abspringen	77
5	Potenzielle Anwendungen	91
5.1	Probenahmesonde aus einer Laborflamme	91
5.2	Gasphasen Dispergierung von Nanopartikel-Agglomeraten	95
6	Zusammenfassung	99

Inhaltsverzeichnis

7	Literaturverzeichnis	103
8	Symbolverzeichnis	113
9	Anhang	119

Abbildungsverzeichnis

2.1	TEM-Bilder verschiedener Agglomeratstrukturen	6
2.2	Skizze eines Partikel-Partikel und Partikel-Substrat-Kontakts	11
2.3	Schematische Darstellung von verschiedenen Fragmentierungsmechanismen	12
2.4	Schematische Darstellung des Fragmentierungsvorgang in einer Beschleunigungsströmung	16
2.5	Agglomeratfragmentierung in einer Scherströmung	18
2.6	Fragmentierungsgrad von Nanopartikel-Agglomeraten bei der Impaktion	23
2.7	Restitutionskoeffizient von Nanopartikeln	28
2.8	Schematische Darstellung des Agglomeratabspringens	35
3.1	Allgemeines Fließbild der verwendeten Versuchsaufbauten	38
3.2	Agglomeratstrukturen	38
3.3	Schematisches Fließbild der Partikelsynthese für metallische Nanopartikel-Agglomerate	39
3.4	Synthese der Agglomerate aus SiO ₂ -Primärpartikeln	41
3.5	Skizze und Fließbild des verwendeten Aufbaus für die Scherbeanspruchung	42
3.6	Skizze und Fließbild zur turbulenten Beanspruchung	44
3.7	Druckverlust im turbulenten Rohr und PGV im Sammel-tank	45
3.8	Skizze und Fließbild zum Niederdruckimpaktor	47
3.9	Skizze senkrechter und schräger Impaktion	50
4.1	Modalwert in Abhängigkeit der Scherrate	54
4.2	Vergleich der Agglomeratstabilität mit der Belastung in den Scherströmungen	55
4.3	Dispergierungskraft aufgrund von Beschleunigung	57
4.4	Modalwert in Abhängigkeit der turbulenten Scherrate	59
4.5	Vergleich der turbulenten Belastung mit der Agglomeratstabilität . . .	60
4.6	Trennkurven bei schräger Impaktion	62
4.7	Effektive Impaktionswinkel	64
4.8	Verteilung der Impaktionsgeschwindigkeit	65
4.9	Projektionsfläche in Abhängigkeit der Impaktionsenergie	68

4.10	Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit der volumenspezifischen Impaktionsenergie bei senkrechter Impaktion	71
4.11	Vergleich des Fragmentierungsgrades bei schräger und senkrechter Impaktion	74
4.12	Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit des Ausdrucks im Exponenten von Gl.4.2	76
4.13	Fragmentgrößenverteilungen	78
4.14	Exemplarische und schematische Bounced Fraction	80
4.15	Bounced Fractions von Einzelpartikeln	81
4.16	Kritische Geschwindigkeit der Einzelpartikel und Fließgrenze	84
4.17	Bounced Fractions der Agglomerate	86
4.18	Kritische Geschwindigkeit der offen-strukturierten Agglomerate	87
4.19	Kritische Geschwindigkeit, Projektionsflächen bei niedrigen Impaktionsgeschwindigkeiten, Einsatzgeschwindigkeit für Fragmentierung aus den Bounced Fractions von dichter-strukturierten Agglomeraten	89
5.1	Probenahmesonde und CFD-Simulation des Geschwindigkeitsfeldes sowie der Energiedissipationsrate	92
5.2	Bounced Fraction bei schräger Impaktion, Trägheitsparameter	97
6.1	Vergleich der volumenspezifischen Energien zwischen den untersuchten Beanspruchungen	101

Tabellenverzeichnis

3.1	Synthesebedingungen und Agglomerateigenschaften für Pt-Primärpartikeln	39
3.2	Parameter Scherbeanspruchung	43
3.3	Parameter turbulente Beanspruchung	45
3.4	Parameter zur Berechnung der Impaktionsgeschwindigkeit	48
4.1	Impaktorgeometrien	62
4.2	Fit-Parameter für die Berechnung der effektiven Impaktionswinkel . . .	63
4.3	Weibull-Parameter bei senkrechter Impaktion	72
4.4	Weibull-Parameter bei schräger Impaktion	76
4.5	Materialparameter der verwendeten Materialien	82
5.1	Belastungen in der Sonde	94

Abstract

Die Dispergierung von Nanopartikel-Agglomeraten in der Gasphase bietet gegenüber der Dispergierung in Flüssigkeiten einige Vorteile, z.B. höhere Reinheiten. Bisherige Dispergierungsmethoden in der Gasphase desagglomerieren Nanopartikel-Agglomerate lediglich bis zu einer Größe von 300nm. Für eine Dispergierung müssen die wirkenden Belastungen die mechanische Stabilität der Agglomerate, die eine Funktion der Struktur ist, übersteigen. Hierbei weisen kompaktere Agglomerate höhere mechanische Stabilitäten aufgrund einer erhöhten Anzahl an interpartikulären Bindungen auf. Diese Arbeit befasst sich mit der mechanischen Stabilität von Nanopartikel-Agglomeraten unterschiedlicher Strukturen und Größen kleiner 400nm. Dafür wurde das Fragmentierungsverhalten der Agglomerate bei verschiedenen Beanspruchungen untersucht.

Die Agglomerate wurden in turbulenten und laminaren Scherströmungen sowie durch schräge Impaktion beansprucht. Bei den Beanspruchungen in Strömungen ist keine Fragmentierung im experimentell untersuchten Beanspruchungsbereich aufgetreten. Ein Vergleich mit der theoretischen mechanischen Stabilität unter Annahme von van-der-Waals Haftenergien zwischen den Primärpartikeln zeigt, dass die wirkenden Strömungskräfte zu gering für eine Fragmentierung sind. Die geringen Belastungen in der Gasphase sind eine Folge der geringen Dichten und Viskositäten von Gasen. Dagegen wirken bei der Impaktion Belastungen, die ein Vielfaches größer als die mechanische Stabilität sind. Bei den hier untersuchten Impaktionsbedingungen konnten die Agglomerate abhängig von ihrer Struktur nahezu bis auf die Primärpartikel desagglomeriert werden. Hierbei zeigt sich, dass die schräge Impaktion zu einer effektiveren Fragmentierung gegenüber der senkrechten Impaktion führt. Die Einsatzenergien sind reduziert und es kommt zu einer erhöhten Zunahme des Fragmentierungsgrades mit steigender Impaktionsenergie. Die durchgeführten Experimente ergaben zudem einen Einfluss der Agglomeratstruktur auf die Fragmentierung. Bei offenen Agglomeraten mit niedrigeren fraktalen Dimensionen ($D_f \leq 2,3$) tritt eine Umstrukturierung bei der Impaktion auf. Dies führt zu einer Erhöhung der Einsatzenergie für die Fragmentierung. Außerdem wird die Zunahme des Fragmentierungsgrades mit steigender Impaktionsenergie durch die Umstrukturierung reduziert. Die Fragmentierung wird bei allen untersuchten Agglomeratstrukturen maßgeblich von der tangentialen Geschwindigkeitskomponente bestimmt. Um dies zu berücksichtigen, wurde für die Beschreibung des Fragmentierungsgrades eine modifizierte Weibull-Statistik entwickelt. Neben der Fragmentierung müssen die Agglomerate/Fragmente für eine kontinuierliche Gasphasendispergierung nach der Impaktion wieder abspringen. Aus den Untersuchungen zum Abspringen geht hervor, dass das Abspringverhalten von offen-strukturierten Agglomeraten ($D_f < 2$) allein von den Primärpartikeleigenschaften bestimmt wird, solange keine Fragmentierung auftritt. Die Impaktionsgeschwindigkeit, ab der Abspringen einsetzt, ist für diese Agglomerate unabhängig von ihrer Größe. Mit steigender fraktaler Dimension nähert sich das Abspringverhalten dem von sphärischen Partikeln an.

Abstract

Gas phase dispersion of nanoparticle agglomerates provides some advantages compared to the liquid phase, as higher purities. Former studies have shown that agglomerates consisting of nanoparticles can be fragmented down to sizes of 300nm in the gas phase. To fragment agglomerates the applied loading needs to exceed the mechanical stability of the agglomerates, which depends on the agglomerate structure. More densely-structured agglomerates possess higher stabilities due to the increased number of interparticle bonds. In the current work the mechanical stability of nanoparticle agglomerates with sizes less than 400nm and different structures is studied by investigating the fragmentation behaviour for different loadings.

The agglomerates were stressed in turbulent and laminar shear flows as well as during oblique and perpendicular impaction. Within the range of the used experimental loadings no fragmentation due to flow forces was observed. A comparison of the theoretical mechanical stability, assuming van-der-Waals forces between the primary particles, and the acting stresses shows that the stresses are too small to cause fragmentation. The small loadings result from the low densities and viscosities of gases. During the impaction, dispersion energies higher than the mechanical stability act on the agglomerates and are leading to fragmentation. Thereby, a more oblique impact causes a more effective fragmentation compared to perpendicular impaction for all investigated agglomerate structures. The onset energy for fragmentation is decreased. Moreover, the increase of the degree of fragmentation is enhanced. Furthermore, the fragmentation is affected by the structure of the agglomerates. Agglomerates with lower fractal dimensions ($D_f \leq 2,3$) restructure at low impact energies leading to an increase of the onset energy for fragmentation. The restructuring also reduces the increase of the degree of fragmentation with rising impact energy. During oblique impaction, the fragmentation is determined by the tangential velocity component and can be described with a modified Weibull-statistic. A continuous gas phase dispersion requires an additional bouncing of the fragments/agglomerates after the impact. Experimental investigations reveal that the rebound behaviour of openly structured agglomerates ($D_f < 2$) is only determined by the primary particle properties and independent of the agglomerate size as long as no additional energy dissipation process occurs. The rebound behaviour of more densely-structured agglomerates approaches the rebound behaviour of spherical particles.

1 Einleitung

Bei der Gasphasensynthese von hochkonzentrierten Nanopartikeln agglomerieren diese aufgrund ihrer hohen Diffusion und der Abwesenheit von effektiven Stabilisierungsmechanismen. Für einige Anwendungen sind jedoch die einzelnen Primärpartikel vorteilhaft wie bei der Herstellung von Partikelschichten geringer Porosität (Mädler et al., 2006) oder bei der Herstellung homogener Partikelmischungen von Photokatalysatoren, die eine bessere Effizienz zeigen (Ke et al., 2008). Die Desagglomeration von Nanopartikel-Agglomeraten kann in der flüssigen Phase oder in der Gasphase geschehen. In der flüssigen Phase stehen verschiedene Methoden wie die Ultraschallbehandlung, die Dispergierung durch Scherströmungen in Rührkesseln oder die Beanspruchung in einer Kapillarströmung unter hohem Druck, wobei bei letzterem die höchsten Dispergiergrade erreicht werden (Hwang et al., 2008), zur Verfügung. Weiterhin können durch die Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen die Oberflächeneigenschaften der Partikel verändert werden, sodass eine effektive Desagglomeration möglich ist. Die Desagglomeration in der flüssigen Phase kann allerdings zu Verunreinigungen der Partikel führen. Zudem sind weitere Prozessschritte wie der Übergang von der Gas- in die Flüssigphase und eine eventuelle spätere Trocknung notwendig. Aufgrund der genannten Nachteile ist eine Dispergierung von Nanopartikel-Agglomeraten in der Gasphase wünschenswert.

Für eine Dispergierung müssen die wirkenden Belastungen die mechanische Stabilität der Agglomerate übersteigen. Eine abnehmende Partikelgröße führt hierbei zu einer Erhöhung der mechanischen Stabilität, was höhere notwendige Beanspruchungen zur Folge hat. Grundsätzlich können Agglomerate aufgrund von Strömungskräften oder durch mechanische Belastungen beansprucht werden. Eine Aufstellung der vorhandenen Trockendispergierer von Langer (2010), die Agglomerate mittels Strömungskräfte beanspruchen, zeigt, dass Agglomerate mit Primärpartikelgrößen unterhalb von $1\mu\text{m}$ schwer zu dispergieren sind. Nur der Stoßwellendispergierer von Rajathurai (1990) und der von Langer (2010) entwickelte Überschalldispergierer desagglomerieren Nanopartikel-Agglomerate bis zu einer Größe von 300nm. Aus der Betrachtung von verschiedenen Desagglomerationsapparaten und -mechanismen in der Gasphase schließen Calvert et al. (2009), dass die Impaktionsbeanspruchung am effizientesten für die Dispergierung von Agglomeraten mit Primärpartikeln im Nanometerbereich ist. Allerdings weisen Calvert et al. (2009) daraufhin, dass das Verständnis der interpartikulären Kohäsion nicht ausreicht, um die Grenzen der Desagglomeration mittels Strömungskräften zu bestimmen. Die Untersuchungen von Ammar et al.

(2012) zeigen, dass Nanopartikel-Agglomerate in turbulenten Rohrströmungen mit anschließendem turbulenten Freistrahls bis hinunter zu Fragmentgrößen von 800nm dispergiert werden können, wenn entsprechend hohe Turbulenzen erzeugt werden. Stahlmecke et al. (2009) konnten Agglomerate aus Nanopartikel durch die Entspannung über eine Düse teilweise fragmentieren. Dabei führte eine höhere Druckdifferenz zu einer erhöhten Fragmentierung. Eine weitere Möglichkeit ist die mechanische Beanspruchung durch Partikel-Partikel oder Partikel-Wand-Stöße. Lari et al. (2017) nutzten eine Wirbelschicht für die Desagglomeration von Nanopartikel-Agglomeraten. Dabei wurden die vorgelegten Agglomerate in einem Freistrahls beschleunigt und auf eine Prallplatte impaktiert, wobei Fragmentgrößen im Primärpartikelgrößenbereich erreicht wurden. Ein Vergleich der wirkenden Belastungen mit der theoretischen mechanischen Stabilität der Agglomerate fand jedoch nicht statt. Weiterhin können Nanopartikel-Agglomerate in einem Niederdruckimpaktor fragmentiert werden. Umfangreiche Untersuchungen zur Desagglomeration bei der senkrechten Impaktion auf ein festes Substrat von Seipenbusch et al. (2007, 2010), Wernet et al. (2015) und Ihalaianen et al. (2012, 2014a) zeigen, dass Agglomerate mit Ausgangsgrößen von unter 100nm abhängig vom Sintergrad bis auf die Primärpartikel fragmentiert werden können. Vorteilhaft bei dieser Methode ist die definierte Beanspruchung (Partikel-Wandstoß) sowie die Möglichkeit die Belastung anhand der Impaktionsgeschwindigkeit zu quantifizieren und mit den theoretischen interpartikulären Haftkräften zu vergleichen. Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass einige Untersuchungen darauf hindeuten, dass Agglomerate sowohl mittels Strömungskräften als auch durch Impaktion dispergiert werden können. Ein Vergleich der verschiedenen Methoden hinsichtlich ihrer Effektivität für die Desagglomeration von Nanopartikel-Agglomeraten ist aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Primärpartikel und Agglomeratstrukturen sowie der zum Teil nicht quantifizierten Beanspruchungen nicht möglich, woraus sich die Motivation für diese Arbeit ergibt.

In dieser Arbeit sollen zum einen Agglomeratbeanspruchungen durch Strömungskräfte und während der Impaktion hinsichtlich ihrer Effektivität für die Dispergierung von Nanopartikel-Agglomeraten mit Ausgangsgrößen kleiner 400nm untersucht und miteinander sowie mit der mechanischen Stabilität von Nanopartikel-Agglomeraten verglichen werden. Dafür werden Agglomerate mit Primärpartikelgrößen unterhalb von 40nm in Scher-/Beschleunigungsströmungen und turbulenten Strömungen sowie durch Impaktion in einem Niederdruckimpaktor belastet. Zum anderen sollen im Speziellen bei der Impaktion mehrere Punkte, die für eine kontinuierliche Dispergierung in der Gasphase wichtig sind, untersucht werden. Hierbei soll zunächst der Einfluss des Impaktionswinkels auf die Fragmentierung analysiert werden. In den bisherigen Arbeiten zur Fragmentierung von Nanopartikel-Agglomeraten durch Impaktion wurde ausschließlich die senkrechte Impaktion betrachtet. Aufgrund der schrägen Impaktion wirkt eine zusätzliche tangentielle Kraft auf die Agglomerate, welche die

Beanspruchung während der Impaktion beeinflusst. Aus Untersuchungen mit Granulaten ist bekannt, dass bei nicht-spröden Granulaten die schräge Impaktion zu einer Verstärkung der Fragmentierung führt, wohingegen bei spröden Granulaten eine Reduzierung der Dispergierung auftritt (Samimi et al., 2004). Die Fragmentierung bei der schrägen Impaktion wird sowohl von der wirkenden Kraft als auch von der Größe der Verformungszone bestimmt, wobei lockere Agglomerate ein größeres Verformungsvermögen besitzen (Tong et al., 2009). Zudem beschränken sich die Studien auf offen-strukturierte Agglomerate (fraktale Dimension $D_f < 2$). Neben dem Impaktionswinkel soll hier auch der Einfluss der Agglomeratstruktur auf das Fragmentierungsverhalten untersucht werden. Untersuchungen in Flüssigkeiten zeigen, dass dichter-strukturierte ($D_f > 2$) Agglomerate höhere mechanische Stabilitäten besitzen (Li et al., 2006), was vermutlich aus erhöhten Koordinationszahlen resultiert, die meistens mit höheren fraktalen Dimensionen einhergehen (Weber und Friedlander, 1997a). Für eine kontinuierliche Gasphasendispergierung müssen die dispergierten Fragmente wieder von der Impaktionsoberfläche abspringen. Für offen-strukturierte Agglomerate konnten Ihalainen et al. (2014b) bereits zeigen, dass Nanopartikel-Agglomerate wieder von Substraten abspringen, wobei die Menge der abspringenden Agglomerate/Fragmente von der Fragmentierung abhängt. In dieser Arbeit soll weiterhin der Struktureinfluss auf das Abspringverhalten von Nanopartikel-Agglomeraten untersucht und mit Einzelpartikeln verglichen werden.

2 Theoretische Grundlagen

Die mechanische Stabilität hängt, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, von verschiedenen Parametern wie der Agglomeratstruktur, den interpartikulären Haftkräften sowie von der Größe der Primärpartikel und der Agglomerate ab. In den folgenden Kapiteln werden zunächst die Agglomeratstruktur und die Beschreibung der mechanischen Stabilität behandelt. Danach wird ein Überblick über die verwendeten Dispergierungsmechanismen und die daraus resultierenden Beanspruchungen gegeben.

2.1 Strukturbeschreibung von Nanopartikel-Agglomeraten

Durch die hohe Diffusivität und dem Fehlen von Stabilisierungsmechanismen in der Gasphase agglomerieren gasgetragene Nanopartikel mit Zeitkonstanten, die neben dem Kollisionskoeffizienten auch von der Anzahlkonzentration abhängen. Dabei können unterschiedliche Strukturen entstehen. Diese sollen im Folgenden beschrieben werden. In Abbildung 2.1 sind Transelektronenmikroskop (TEM)-Aufnahmen von zwei verschiedenen Agglomeratstrukturen gezeigt, die in unterschiedlichen Synthesen entstanden sind. Das sphärische Agglomerat wurde in einem Sprühtrocknungsprozess hergestellt, wobei das Wirken der Oberflächenspannung bei der Trocknung eine sphärische Agglomeratstruktur bedingt. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 2.1 links ein Agglomerat mit einer dendritischen Struktur abgebildet, die durch einen diffusionsbegrenzten Agglomerationsprozess in der Gasphase entstanden ist. Für die Beschreibung der Agglomeratstruktur wurden unterschiedliche Methoden entwickelt. Zum einen können Formfaktoren, wie Sphärizität (Wadell, 1932) oder der dynamische Formfaktor (Kousaka et al., 1981), verwendet werden. Eine andere Möglichkeit ist die Anwendung des Konzepts der Fraktale (Mandelbrot, 1983) auf Nanopartikel-Agglomerate. Hierbei wird die Anzahl der Primärpartikel (N_{PP}) im Agglomerat mit der Agglomeratgröße über ein Potenzgesetz korreliert (vgl. Gl.2.1), wobei D_f als fraktale Dimension und A_{frac} als fraktaler Vorfaktor oder Strukturparameter bezeichnet werden. r_{PP} ist der Primärpartikelradius. Als Agglomeratgröße wird der Gyrationradius (R_g) verwendet.

$$N_{PP} = A_{frac} \cdot \left(\frac{R_g}{r_{PP}} \right)^{D_f} \quad (2.1)$$

Im mathematischen Sinne sind Nanopartikel-Agglomerate keine fraktalen Strukturen, da bei einer sehr kleinen Anzahl von Primärpartikeln im Agglomerat Gleichung 2.1 nicht mehr erfüllt ist. Nach Schmidt-Ott (1988) kann Gleichung 2.1 bis zu einer Primärpartikelanzahl von $N_{pp} \approx 5$ angewendet werden. Eine fraktale Dimension von $D_f = 3$ entspricht einer 3-dimensionalen Ausdehnung des Agglomerats mit steigender Agglomeratgröße, wohingegen eine fraktale Dimension von $D_f = 1$ ein kettenartiges Agglomerat beschreibt (vgl. Abb.2.1). Nach Friedlander (2000) hängt die bei der Agglomeration in der Gasphase entstehende Struktur von den Kollisionspartnern ab. Bei der Agglomeration von einzelnen Partikeln untereinander oder mit Clustern entstehen dichter-strukturierte Agglomerate mit höheren fraktalen Dimensionen ($D_f > 2,5$). Die Agglomeration von Partikelclustern miteinander führt zu offeneren Strukturen mit niedrigeren fraktalen Dimensionen. Weiterhin beeinflusst der Kollisionsmechanismus die fraktale Dimension (Friedlander, 2000). Bei der diffusionsbegrenzten Agglomeration entstehen Agglomerate niedriger fraktaler Dimension. Charakteristisch für diesen

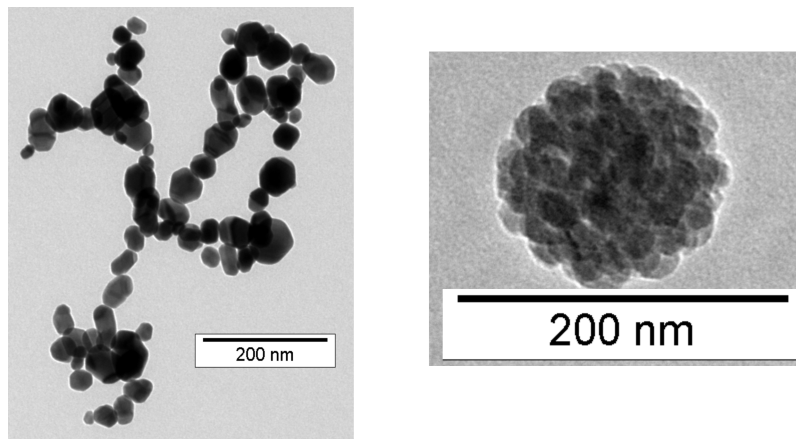


Abbildung 2.1: links: Fraktales Agglomerat aus Platin (Pt)-Primärpartikeln mit einer fraktalen Dimension von $D_f = 1,8$; rechts: Sphärisches Agglomerat aus Siliziumdioxid (SiO_2)-Primärpartikeln mit einer fraktalen Dimension von $D_f = 3$

Kollisionsmechanismus ist die diffusive Bewegung der Kollisionspartner. Im Gegensatz dazu bewegen sich die Kollisionspartner bei der ballistischen Agglomeration auf geradlinigen Bahnen. Dieser Mechanismus tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge der Kollisionspartner sehr viel größer als das Agglomerat ist. Durch die geradlinige Bewegung der Kollisionspartner entstehen dichter-strukturierte Agglomerate mit höheren fraktalen Dimensionen. Die höchsten fraktalen Dimensionen werden bei der reaktionsbegrenzten Agglomeration erreicht. Hierbei führt nicht jede Kollision zum Anhaften der Partikel/Cluster an das Agglomerat, sodass die Partikel nach der ersten Kollision weitere Kollisionen mit dem Agglomerat eingehen können und dabei weiter in das Agglomeratinnere wandern.

Für die Beschreibung der Agglomerate mit dem fraktalen Gesetz (Gl.2.1) wird neben der fraktalen Dimension auch der fraktale Vorfaktor, der einer Packungsdichte

gleich (Wu und Friedlander, 1993), benötigt (Sorensen und Roberts, 1997, Heinson et al., 2010). Für Agglomerate mit einer fraktalen Dimension von $D_f = 3$ entspricht der fraktale Vorfaktor dem Volumenfüllgrad (=1-Porosität). Der fraktale Vorfaktor hängt ebenfalls vom Kollisionsmechanismus ab, wobei diffusionsbegrenzte Agglomeration zu höheren Porositäten und reaktionsbegrenzte Agglomeration zu niedrigeren Porositäten führt (Lattuada et al., 2003).

Die Größe des Agglomerats in Gleichung 2.1 wird mit dem Gyrationradius beschrieben. Der Gyrationradius ist der massenspezifische mittlere Abstand der Primärpartikel vom Agglomeratschwerpunkt (r_i).

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum (m_i \cdot r_i^2)}{m_{ges}}} \quad (2.2)$$

Es handelt sich bei den in Gleichung 2.1 definierten fraktalen Parametern durch die Verwendung des Gyrationradiuses um massenbezogene Parameter. Diese können direkt mit Lichtstreuungsmethoden bestimmt werden (Oltmann et al., 2010, Sorensen, 2001). Neben der Lichtstreuung können auch andere Methoden, wie die Bildanalyse (Samson et al., 1987) oder die Mobilitäts-Massen-Analyse (Kütz und Schmidt-Ott, 1990, Eggersdorfer et al., 2012), für die Bestimmung der fraktalen Parameter benutzt werden. Allerdings hängen die Werte der fraktalen Parameter von der verwendeten charakteristischen Agglomeratgröße (Projektionsfläche, Mobilitätsdurchmesser) ab. Brasil et al. (1999) leiteten Korrelationen ab, um aus den geometrischen Größen, die mit der Bildauswertung bestimmt werden, die fraktalen Parameter zu berechnen. Eggersdorfer et al. (2012) zeigen, dass der aus der Mobilitäts-Massen-Analyse bestimmte Exponent nicht mit der fraktalen Dimension bezogen auf den Gyrationradius übereinstimmt, da ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Mobilitätsdurchmesser und Gyrationradius besteht (Sorensen, 2011). Unabhängig von der verwendeten Agglomeratreferenzgröße (Gyrationradius, Projektionsfläche, Mobilitätsdurchmesser) kann die Primärpartikelanzahl in Abhängigkeit der Agglomeratgröße mit Gleichung 2.1 beschrieben werden, wobei sich die fraktalen Parameter für die verschiedenen Methoden im Zahlenwert unterscheiden können. Generell gilt jedoch, dass eine höhere fraktale Dimension mit kompakteren Agglomeraten und ein höherer Vorfaktor mit einer höheren Packungsdichte korreliert.

Ein weiterer Parameter, der mit der Agglomeratstruktur zusammenhängt und die mechanische Stabilität beeinflusst, ist die Anzahl der interpartikulären Bindungen. Die Anzahl der interpartikulären Bindungen pro Primärpartikel wird als Koordinationszahl (c_n) bezeichnet. Die Koordinationszahl hängt ebenfalls vom Kollisionsmechanismus ab (Weber und Friedlander, 1997a). Bisher ist kein exakter Zusammenhang zwischen den fraktalen Parametern (Vorfaktor, fraktale Dimension) und der Koordinationszahl verfügbar. Weber und Friedlander (1997a,b) bestimmten die Koordinationszahl sowohl experimentell als auch numerisch. Aus den numerischen Untersu-

chungen geht hervor, dass Agglomerate mit einer höheren fraktalen Dimension eine höhere Koordinationszahl aufgrund der kompakteren Struktur besitzen (Weber und Friedlander, 1997a). Agglomerate aus metallischen Primärpartikeln mit niedrigeren fraktalen Dimensionen können durch thermisch induzierte Umstrukturierung kompaktiert werden, wobei sich die fraktale Dimension (Weber und Friedlander, 1997b) und die Koordinationszahl erhöht (Weber und Friedlander, 1997a, Brasil et al., 2001).

2.2 Mechanische Stabilität von Nanopartikel-Agglomeraten

Neben der Agglomeratstruktur bestimmen die interpartikulären Haftkräfte maßgeblich die mechanische Stabilität. Für Partikel in der Gasphase können nach Stieß (1993) folgende Haftkräfte zwischen den Haftpartnern wirken:

- Festkörperbrücken
- Flüssigkeitsbrücken
- Adhäsionskräfte (aufgrund von van-der-Waals Anziehung)
- Formschlüssige Verbindung

Festkörperbrücken entstehen beim Sintern oder durch die Kondensation von Partikelmaterial an die interpartikulären Kontakte während der Synthese. Diese stark gebundenen Strukturen werden als Aggregate bezeichnet, wohingegen Partikelstrukturen mit schwachen interpartikulären Bindungen als Agglomerate bezeichnet werden (Balakrishnan et al., 2010). Bei Aggregaten ist die Oberfläche geringer als die Summe der Primärpartikeloberflächen in der Struktur (Walter, 2013). Die hier durchgeführten Experimente fanden in einer trockenen Gasatmosphäre bei niedrigen Temperaturen statt, sodass hauptsächlich van-der-Waals-Kräfte zwischen den Haftpartnern wirken, weshalb nur die daraus resultierenden Haftkräfte beschrieben werden. Hierbei wird die Adhäsion beim Partikel-Partikel und Partikel-Substrat-Kontakt, die in Abbildung 2.2 bei einem Punktkontakt und mit Partikelverformung in der Kontaktzone dargestellt sind, betrachtet.

Die Berechnung der wirkenden Haftkraft bei einem Punktkontakt kann mit dem Modell von Hamaker (1937) erfolgen. Hierbei werden alle anziehenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen der Partikel, ohne Berücksichtigung von Verformungen oder weiteren Wechselwirkungen der Haftpartner, aufsummiert. Unter der Voraussetzung, dass der Abstand zwischen den Partikeln (z) kleiner als der Partikeldurchmesser (x_i) ist, können die Adhäsionsenergien und -kräfte mit Gleichungen 2.3 und 2.4 berechnet werden. Der minimale Abstand z für atomar/molekular raue Oberflächen wird üblicherweise zu $z=0,4\text{nm}$ angenommen. Der Faktor A ist die Hamaker-Konstante, die sowohl vom Partikelmaterial als auch vom umgebenden Fluid abhängt.

$$E_{Ad,Hamaker} = \frac{A}{12} \cdot \frac{x}{z} \quad (2.3) \qquad F_{Ad,Hamaker} = \frac{A}{12} \cdot \frac{x}{z^2} \quad (2.4)$$

x ist der reduzierte Durchmesser und wird mit Gleichung 2.5 berechnet. Für Partikel, die an ebenen Substraten haften, ist $x = x_{Partikel}$.

$$x = \frac{x_i \cdot x_j}{x_i + x_j} \quad (2.5)$$

Durch die auftretenden Haftkräfte können Verformungen und dadurch Spannungen in den Partikeln auftreten, welche die Adhäsionskräfte beeinflussen. Johnson et al. (1971) entwickelten ein Modell (JKR-Modell) zur Beschreibung dieser Verformungen und Spannungen. Basierend auf einer Kräftebilanz zwischen den Adhäsionskräften und den abstoßenden Kräften, die durch die Partikelverformung hervorgerufen werden, leiteten Johnson et al. (1971) Gleichungen für die Berechnung der Kontaktfläche und der Haftkraft her. Beim Partikel-Partikel oder Partikel-Platte-Kontakt entsteht eine kreisförmige Kontaktfläche. Im Zentrum der Kontaktfläche treten Druckspannungen auf, wohingegen im Randbereich Zugspannungen aufgrund der Adhäsion wirken. Beim JKR-Modell wirken außerhalb der Kontaktzone keine anziehenden Kräfte oder Spannungen. Die Größe der Kontaktfläche hängt von den mechanischen Eigenschaften und den Anziehungskräften ab. Wenn keine zusätzlichen äußeren Kräfte außer der Haftkraft wirken, berechnet sich der Radius der Kontaktfläche (a_{JKR}) nach Johnson et al. (1971) mit Gleichung 2.6.

$$a_{JKR}^3 = \frac{3}{2} \cdot \frac{x^2 \cdot \Delta\gamma \cdot \pi}{K} \quad (2.6)$$

Hierbei ist $\Delta\gamma$ die Oberflächenenergie in der Grenzfläche. K ist die mechanische Konstante, die vom Elastizitätsmodul (E_{Modul}) und der Poisson-Zahl (ν_{Po}) abhängt (vgl. Gl.2.7 und Gl.2.8). Für steife Substrate ist $k_{Partikel} + k_{Substrat} \approx k_{Partikel}$.

$$K = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{\pi \cdot (k_{Partikel} + k_{Substrat})} \quad (2.7) \qquad k = \frac{1 - \nu_{Po}^2}{\pi \cdot E_{Modul}} \quad (2.8)$$

Die Adhäsionsenergie bzw. -kraft nach dem JKR-Modell kann mit den Gleichungen 2.9 und 2.10 berechnet werden. Die für die Trennung der Partikel benötigte Kraft ist unabhängig von den mechanischen Eigenschaften und wird nur von der Oberflächenenergie in der Kontaktfläche sowie der Partikelgröße bestimmt.

$$E_{Ad,JKR} = \Delta\gamma \cdot \pi \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{x^2 \cdot \Delta\gamma \cdot \pi}{K} \right)^{2/3} \quad (2.9) \quad F_{Ad,JKR} = \frac{3}{4} \cdot \Delta\gamma \cdot \pi \cdot x \quad (2.10)$$

Im Gegensatz zum JKR-Modell nahmen Derjaguin et al. (1975) eine Hertzsche Druckverteilung in der Kontaktzone an. Die anziehenden Kräfte wirken im Randbereich außerhalb der Kontaktzone. Die Berechnung des Radius der Kontaktzone nach dem Modell von Derjaguin et al. (1975) (DMT-Modell) erfolgt mit Gleichung 2.11. Wie beim JKR-Modell hängt der Kontaktflächenradius von der Oberflächenenergie in der Grenzfläche und den mechanischen Eigenschaften ab.

$$a_{DMT}^3 = \frac{3}{8} \cdot \pi^2 \cdot \Delta\gamma \cdot x^2 \cdot (k_{Partikel} + k_{Substrat}) \quad (2.11)$$

Durch die zusätzlich anziehende Wirkung von Partikelbereichen außerhalb der Kontaktzone entspricht die Haftkraft nach dem DMT-Modell der Adhäsionskraft von Bradley (1932) und berechnet sich mit Gleichung 2.13. Die aus dem DMT-Modell resultierende Adhäsionsenergie wird mit Gleichung 2.12 berechnet.

$$E_{Ad,DMT} = \Delta\gamma \cdot \pi \cdot \left(\frac{\pi \cdot \Delta\gamma \cdot x^2}{2 \cdot K} \right)^{2/3} \quad (2.12) \quad F_{Ad,DMT} = \pi \cdot \Delta\gamma \cdot x \quad (2.13)$$

Ein Vergleich der beiden Modelle zeigt, dass die Haftkraft nach dem DMT-Modell geringfügig höher ist als beim JKR-Modell. Nach Tabor (1977) besteht der hauptsächliche Unterschied jedoch in den angenommenen Druck- und Zugspannungen inner- und außerhalb der Kontaktzone, wodurch sich unterschiedliche Kontaktflächenverläufe in Abhängigkeit der äußeren Kraft ergeben. Beim Wirken einer äußeren Dispergierungskraft, die der Haftkraft entspricht, ist der Kontaktradius beim DMT-Modell null, wohingegen es beim JKR-Modell zu einer plötzlichen Trennung der Partikel kommt. Der Kontaktflächenradius (a) beträgt beim Wirken einer äußeren Dispergierungskraft, die gleich groß der Haftkraft ist, $a = a_{Ad,JKR} / 4^{1/3}$. Experimentell konnten beide Theorien bestätigt werden. Nach Tabor (1977) beschreiben beide Modelle unterschiedliche Fälle. Die Verformung der Partikel in der Kontaktzone führt zur Ausbildung eines Halses (vgl. Abb. 2.2 rechts). Die Länge h des Halses hängt vom Elastizitätsmodul und der Adhäsionsstärke der Partikel ab. Wenn die Halslänge in der Größenordnung des minimalen Abstandes zwischen den Partikeln ist, tragen die Bereiche außerhalb der Kontaktzone auch zur Haftkraft bei. Die Kontaktmechanik kann dann mit dem DMT-Modell beschrieben werden. Sind die Halslängen viel größer als der minimale Abstand zwischen den Partikeln, ist der Beitrag der Partikelbereiche außerhalb der Kontaktzone zur Haftkraft zu vernachlässigen. In diesem Fall wird die Kontaktmechanik durch das

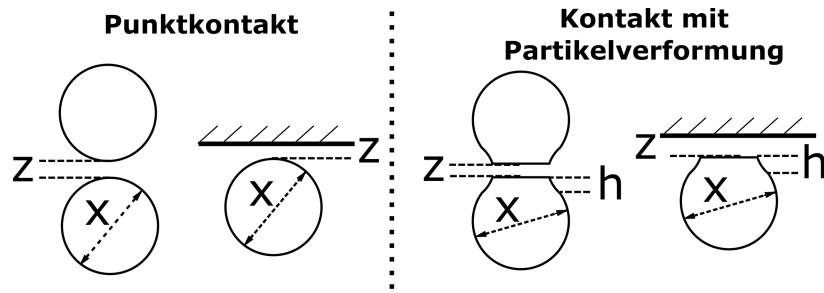


Abbildung 2.2: links: Partikel-Partikel und Partikel-Substrat-Kontakt für einen Punktkontakt; rechts: Kontakt mit Partikelverformung; z entspricht dem minimalen Abstand, h entspricht der Höhe des Halses bei verformten Partikeln

JKR-Modell beschrieben. Für die Charakterisierung der beschriebenen Fälle führte Tabor (1977) den in Gleichung 2.14 definierten Tabor-Parameter ein, der das Verhältnis der Halslänge zum minimalen Abstand ist.

$$\omega = \frac{h}{z} = \left(\frac{R_P \cdot \Delta\gamma^2}{4 \cdot E^2 \cdot z^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.14)$$

Hierbei ist E der Elastizitätsmodul. Kleine Tabor-Parameter (DMT-Modell) korrelieren mit kleineren Partikeln mit schwacher Adhäsion, wohingegen weiche Partikel mit starker Adhäsion zu großen Tabor-Parametern führen.

Aus den Haftkräften resultiert abhängig von weiteren Parametern die mechanische Stabilität von Agglomeraten, die mit verschiedenen Modellen berechnet werden können. Rumpf (1970) entwickelte ein Modell für die Berechnung der Zugfestigkeit von Agglomeraten, welches jedoch nur unter reiner Zugbeanspruchung gilt. Für kugelförmige Agglomerate kann die Zugfestigkeit nach Rumpf (1970) mit Gleichung 2.15 berechnet werden. Hierbei ist ε die Porosität des Agglomerats, x_{PP} der Primärpartikeldurchmesser und F_{Ad} die Haftkraft zwischen zwei Primärpartikeln. Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, dass der Bruch innerhalb einer Ebene durch das Agglomerat geht, wie es in Abbildung 2.3 links gezeigt ist. Die Agglomeratfestigkeit wird hierbei von der Anzahl der interpartikulären Bindungen mit der Haftkraft F_{Ad} in der Bruchebene bestimmt. Mit steigender Porosität nimmt die Zugfestigkeit ab, weil mit einem höheren Hohlraumvolumen auch die Anzahl der Primärpartikel abnimmt. Eine Abnahme der Primärpartikelgröße hat einen Anstieg der Zugfestigkeit zur Folge, da mehr Primärpartikel bei gleichbleibender Porosität und Agglomeratgröße in der Bruchebene vorhanden sind und somit die absolute Anzahl der interpartikulären Bindung zunimmt. Tang et al. (2001) wendeten dieses Modell auf fraktale Agglomerate an, indem die Porosität mit dem fraktalen Gesetz ausgedrückt wird (vgl. Gl.2.16). Hierbei ist α_P ein Packungsfaktor, der dem fraktalen Vorfaktor entspricht. b und b_0 sind Formfaktoren für die Agglomerate bzw. der Primärpartikel. l ist die charakteristische Länge des Agglomerats und l_0 die der Primärpartikel. Da für fraktale Agglomerate die Porosität mit steigender Agglomeratgröße abnimmt, verringert sich die Zugfestigkeit mit

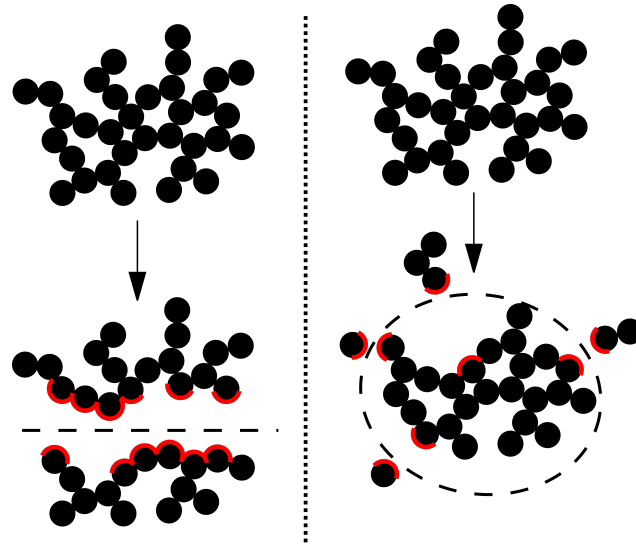


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Agglomeratfragmentierung mit links: einer Bruchebene durch das Agglomerat und rechts: Fragmentierung ausgehend von der Agglomeratoberfläche

steigender Agglomeratgröße. Ein größerer Packungsfaktor α_p hat eine höhere Zugfestigkeit zu Folge. Eine höhere fraktale Dimension führt ebenfalls zur einer höheren Zugfestigkeit.

$$\sigma_{Zug} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{F_{Ad}}{x_{PP}^2} \quad (2.15) \quad \varepsilon = 1 - \alpha_p^{D_f/3} \cdot b_0^{1-D_f/3} \cdot b^{D_f/3-1} \cdot \left(\frac{l}{l_0}\right)^{D_f-3} \quad (2.16)$$

Während der Dispergierung von Agglomeraten können neben Zugbeanspruchungen auch Druckbeanspruchungen durch Wand- oder Flüssigkeitskräfte auftreten. Tang et al. (2001) nutzten eine empirische Gleichung, um die Druckfestigkeit mit der Zugfestigkeit zu korrelieren (vgl. Gl.2.17). N_{PP} ist hierbei die Anzahl der Primärpartikel und f_T ein empirischer Faktor, der von der Agglomeratgröße abhängt (vgl. Gl.2.18). Aus dem Vergleich von experimentell gemessenen Druckfestigkeiten für Agglomerate bestehend aus 1,14µm Latex-Primärpartikeln und Gleichung 2.17 wurden v_{Tang} und w_{Tang} zu $v_{Tang} = 16,6$ und $w_{Tang} = 0,45$ bestimmt, wenn die Partikelgröße in µm eingesetzt wird.

$$\sigma_{Druck} = f_t(x_m) \cdot N_{PP} \cdot \sigma_{Zug} \quad (2.17) \quad f_t = w_{Tang} \cdot x_m^{-v_{Tang}} \quad (2.18)$$

Aus Fragmentierungsuntersuchungen aufgrund von hydrodynamischen Belastungen entwickelten Sonntag und Russel (1987) ebenfalls ein Modell für die Agglomeratfestigkeit. Im Gegensatz zu Tang et al. (2001) nahmen sie hierbei an, dass Agglomerate in den Außenbereichen beginnen zu fragmentieren, da dort die höchste Porosität vorliegt (vgl. Abb.2.3 rechts). Weiterhin gingen Sonntag und Russel (1987) davon aus,

dass die Kräfte hauptsächlich an den Außenbereichen wirken und dort kleine Deformationen hervorrufen, die zum Bruch von interpartikulären Bindungen führen. Die Agglomeratfestigkeit skaliert demnach mit der Feststoffvolumenkonzentration, die im Agglomerat nach außen abnimmt. Aus dem Modell von Sonntag und Russel (1987) resultiert Gleichung 2.19 für die Berechnung der Agglomeratfestigkeit. Hierbei ist σ_0 der Skalierungsfaktor und repräsentiert die Festigkeit im Zentrum des Agglomerats. Diese hängt von der Haftkraft zwischen den Primärpartikeln und der Koordinationszahl der Primärpartikel ab. Der Parameter r resultiert aus der Annahme, dass die Abhängigkeit des Elastizitäts- und Schermoduls von der Feststoffvolumenkonzentration (ϕ) mit einem Potenzansatz ($\sim \phi^r$) beschrieben werden kann. Bache (2004) entwickelte einen ähnlichen Skalierungsansatz für die Beschreibung der Agglomeratfestigkeit (vgl. Gl.2.20). Allerdings baute Bache (2004) sein Modell auf einer Energiebilanz auf. Dabei nahm Bache (2004) an, dass die Dispergierungsenergie des Fluids auf das ganze Agglomerat wirkt und nicht nur den Außenbereich betrifft.

$$\sigma_{\text{Aggl,SR}} = \sigma_{0,\text{SR}} \cdot \left(\frac{x_m}{x_{pp}} \right)^{r \cdot (D_f - 3)} \quad (2.19) \quad \sigma_{\text{Aggl,Ba}} = \sigma_{0,\text{Ba}} \cdot \left(\frac{x_m}{x_{pp}} \right)^{(D_f - 3)} \quad (2.20)$$

Das Modell von Bache (2004) stellt einen Sonderfall des Modells von Sonntag und Russel (1987) für $r=1$ dar, wenn $\sigma_{0,\text{SR}} \equiv \sigma_{0,\text{Ba}} / A_{\text{frac}}$ ist. Aus dem Vergleich mit experimentellen Literaturdaten schlussfolgerte Bache (2004), dass der Parameter r notwendig ist, um das elastisch-mechanische Verhalten der Agglomerate wiederzugeben. Im Gegensatz zum Ansatz von Sonntag und Russel (1987) liefert das Modell von Bache (2004) allerdings Möglichkeiten den Faktor σ_0 abzuschätzen, der mit Gleichung 2.21 berechnet werden kann.

$$\sigma_{0,\text{Ba}} = \frac{6 \cdot c_n \cdot E_{\text{Ad}} \cdot A_{\text{frac}}}{\pi \cdot x_{pp}^3} \quad (2.21) \quad \sigma_{0,\text{Wengeler}} = \frac{F_{\text{Ad}}}{x_{pp}^2} \quad (2.22)$$

Hierbei ist c_n die Koordinationszahl im Agglomerat. Der Faktor $\sigma_{0,\text{Ba}}$ entspricht der volumenspezifischen Adhäsionsenergie pro Primärpartikel. Wengeler und Nirschl (2007) nutzten für das Modell von Sonntag und Russel (1987) einen Berechnungsansatz für σ_0 , der dem von Rumpf (1970) gleicht (vgl. Gl.2.22). Auch wenn die Gleichungen, die aus den Modellen von 2.19 und 2.20 resultieren, dem Modell von Tang et al. (2001) gleichen, basieren die einzelnen Modelle auf sehr unterschiedlichen Annahmen. Tang et al. (2001) wendeten auf das Modell von Rumpf das fraktale Gesetz für die Beschreibung der Porosität an. Gleichung 2.15 geht allerdings von einer konstanten Porosität im Agglomerat aus, was für fraktale Agglomerate nicht gilt. Weiterhin nutzten Tang et al. (2001) den empirisch gefundenen Zusammenhang von Smith et al. (1929), dass

$c_n \cdot \varepsilon \approx \pi$ ist, was ebenfalls nur für Kugelpackungen mit konstanten Porositäten und für Porositäten $\varepsilon < 0,5$ gilt. Im Gegensatz dazu bauen die Modelle von Sonntag und Russel (1987) und Bache (2004) auf mechanischen bzw. energetischen Annahmen auf, bei denen der fraktale Charakter von Nanopartikel-Agglomeraten direkt berücksichtigt wird.

2.3 Dispergierung von Nanopartikel-Agglomeraten mittels Strömungskräften

Die Dispergierung von Nanopartikel-Agglomeraten kann mit verschiedenen Strömungskräften erfolgen. In dieser Arbeit werden Nanopartikel-Agglomerate in Beschleunigungs-, Scher- und turbulenten Strömungen beansprucht. Bestehende Modelle zur Beschreibung der wirkenden Belastungen sowie existierende experimentelle und numerische Untersuchungen werden im Folgenden getrennt diskutiert, wobei während der experimentellen Untersuchungen mehrere Mechanismen auf die Agglomerate wirken können.

2.3.1 Dispergierung in Beschleunigungsströmungen

Frühere experimentelle Studien von Kousaka et al. (1993, 1979), Yuu und Oda (1983), Niedballa und Husemann (2000) zur Agglomeratdispergierung in Beschleunigungsströmungen zeigen, dass Agglomerate mit Primärpartikelgrößen bis zu $2\mu\text{m}$ dispergiert werden können. Für die Beschreibung der Dispergierungskraft entwickelten Kousaka et al. (1979) ein Modell, das auf einer Kräftebilanz zwischen den Trägheits- und den Widerstandskräften der einzelnen Primärpartikel basiert. Die Situation ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Wenn sich zwei Partikel in Kontakt in einer Beschleunigungsströmung befinden, wirken auf die jeweiligen Partikel die Widerstandskraft (F_W) und die Trägheitskraft (F_T). Aufgrund unterschiedlicher Partikelgrößen kommt es zu unterschiedlichen Widerstandskräften, die eine Dispergierungskraft (F_D) hervorrufen. Die Kräftebilanzen der Partikeln A und B sind in den Gleichungen 2.23 und 2.24 wiedergegeben.

$$F_{W,A} - m_A \cdot \frac{dv}{dt} - F_D = 0 \quad (2.23) \quad F_{W,B} - m_B \cdot \frac{dv}{dt} + F_D = 0 \quad (2.24)$$

Da die Partikel in Kontakt sind, ist der Term dv/dt in beiden Gleichungen identisch und die Gleichungen können nach F_D aufgelöst werden (vgl. Gl. 2.26). Die Widerstandskraft wird dann mit Gleichung 2.25 berechnet. Hierbei ist A_p die Anströmfläche eines Partikels, ρ_f die Dichte des Fluids, c_w der Widerstandsbeiwert, welcher von der Reynoldszahl (Re) abhängt, und u_R die Relativgeschwindigkeit.

$$F_W = \frac{1}{2} \cdot \rho_{fl} \cdot u_R^2 \cdot A_P \cdot c_w(Re) \quad (2.25) \quad F_D = \frac{\frac{\rho_{fl}}{2} \cdot u_R^2 \cdot \left(A_A \cdot c_{WA} - A_B \cdot c_{WB} \cdot \frac{\rho_A \cdot x_a^3}{\rho_B \cdot x_B^3} \right)}{1 + \frac{\rho_A \cdot x_a^3}{\rho_B \cdot x_B^3}} \quad (2.26)$$

Für die Modellierung von Agglomeraten, die aus mehr als zwei Primärpartikel bestehen, wird angenommen, dass Gruppen von Primärpartikeln von einem volumenäquivalenten Einzelpartikel repräsentiert werden. Die auf diese Gruppen wirkende Dispergierungskraft kann wiederum mit Gleichung 2.26 bestimmt werden (vgl. Abb.2.4). Eine Erhöhung der Dispergierungskraft kann durch eine Erhöhung der Relativgeschwindigkeit erreicht werden, wobei bei Gasen die kritische Geschwindigkeit die maximal erreichbare Geschwindigkeit ist. Eine andere Möglichkeit ist die Erhöhung der Fluidichte, wenn die Partikelreynoldszahl im turbulenten Bereich liegt, so dass der c_w -Wert unabhängig von der Reynoldszahl ist. Weiterhin hängt die Dispergierungskraft vom Durchmesser Verhältnis der zu trennenden Partikel ab.

Yuu und Oda (1983) modifizierten das Modell von Kousaka et al. (1979), indem sie die Beeinflussung der Strömung durch die benachbarten Partikel berücksichtigen. Sowohl das Modell von Kousaka et al. (1979) als auch die Modifizierung von Yuu und Oda (1983) beschreiben allerdings nicht die Dispergierung von zwei gleichgroßen Primärpartikeln.

Niedballa und Husemann (2000) erweiterten das Modell von Kousaka et al. (1979) um eine Winkelabhängigkeit der Dispergierungskraft. Wie in Abbildung 2.4 gezeigt ist, kommt es zur Abschattung eines Teils der Anströmfläche von Partikel B durch Partikel A (rot gekennzeichnet), wenn der Winkel φ kleiner 90° ist. Durch die verkleinerte Anströmfläche reduziert sich die Widerstandskraft auf Partikel B. Im Folgenden bezeichnet x_A immer den Durchmesser des kleineren Partikels und x_B den des größeren Partikels. Die Größe der abgeschatteten Fläche hängt vom Winkel φ und der Größe des Partikels A ab. Befindet sich das kleinere Partikel komplett vor dem größeren Partikel in Strömungsrichtung, entspricht die abgeschattete Fläche der Anströmfläche des kleineren Partikels. Bei Erreichen eines Grenzwinkels (φ_{gr}) reduziert sich die abgeschattete Fläche, wobei der Grenzwinkel von den Durchmessern der zu trennenden Partikel abhängt (vgl. Gl.2.27 nach (Niedballa, 1999)). Zwischen $\varphi > \varphi_{gr}$ und $\varphi < 90^\circ$ setzt sich die abgeschattete Fläche A_U aus den Flächen A_{SA} und A_{SB} zusammen (vgl. Gl.2.28).

$$\sin(\varphi_{gr}) = \frac{1 - x_A/x_B}{1 + x_A/x_B} \quad (2.27) \quad A_U = A_{SB} + A_{SA} \quad (2.28)$$

Die Segmentfläche (A_{Si}) des jeweiligen Partikels hängt vom Winkel φ und den Parti-

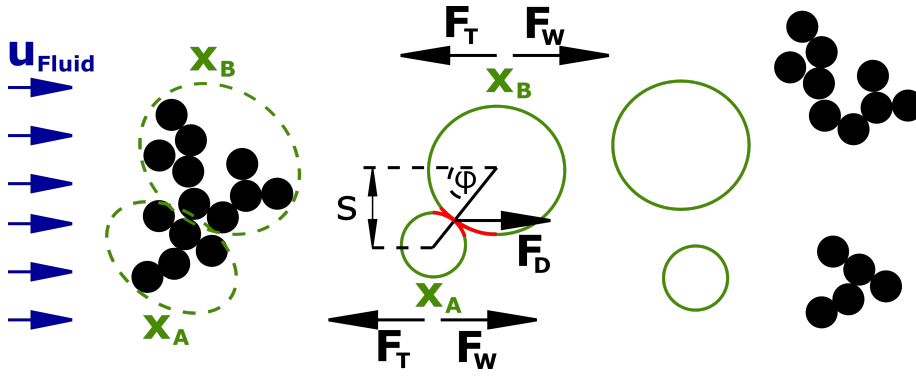


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Fragmentierungsvorgang in einer Beschleunigungsströmung nach Kousaka et al. (1993) und Niedballa und Husemann (2000)

kelgrößen ab. Die Berechnung erfolgt mit Gleichung 2.29. Hierbei ist s der vertikale Abstand zwischen Mittelpunkten der Primärpartikeln (vgl. Abb.2.4).

$$A_{Si} = \frac{x_i^2}{8} \cdot \left[2 \cdot \arccos \left(\frac{s^2 + \left(\frac{x_B}{2}\right)^2 - \left(\frac{x_A}{2}\right)^2}{s \cdot x_i} \right) - \sin \left(2 \cdot \arccos \left(\frac{s^2 + \left(\frac{x_B}{2}\right)^2 - \left(\frac{x_A}{2}\right)^2}{s \cdot x_i} \right) \right) \right] \quad (2.29)$$

Beim Überschreiten von $\varphi > 90^\circ$ wird ein Teil der Anströmfläche von Partikel A abgeschattet, bis sich dieses komplett hinter Partikel B befindet und keine Dispergierung mehr stattfindet. Die Dispergierungskraft (F_D vgl. Gl.2.26) setzt sich nach dem Modell von Niedballa und Husemann (2000) aus einem normalen ($F_{D,n}$) und tangentialen Anteil ($F_{D,t}$) zusammen. Wenn $\varphi < 90^\circ$ ist, drückt der normale Anteil der Dispergierungskraft von Partikel A gegen Partikel B und vermindert durch die auftretende Haftkraft die Dispergierungswirkung. In diesem Fall wird die Nettodispergierungskraft mit Gleichung 2.30 bestimmt. Hierbei ist μ der Reibungskoeffizient zwischen den Partikeln.

$$F_{D,netto} = F_t - \mu \cdot F_{D,n} \quad (2.30)$$

Die Kraftkomponenten können mit den Gleichungen 2.31 und 2.32 ausgedrückt werden.

$$F_{D,t} = F_D \cdot \sin(\varphi) \quad (2.31) \quad F_{D,n} = F_D \cdot \cos(\varphi) \quad (2.32)$$

Wenn $\varphi > 90^\circ$ ist, entspricht die Nettodispergierungskraft der Kraft nach Gleichung 2.26 mit den verminderten Anströmflächen für die jeweiligen Partikel. Niedballa und Husemann (2000) geben für diesen Fall die Summe aus den beiden Komponenten an. Dies führt jedoch zu einer Überschätzung der Dispergierungskraft, da das Maximum durch Gleichung 2.26 gegeben ist.

Durch die Winkelabhängigkeit der effektiven Anströmflächen von Partikel A und B ergeben sich winkelabhängige Dispergierungskräfte, womit es möglich ist, die Di-

spargierung von zwei gleich großen Primärpartikeln zu beschreiben. Das Modell von Kousaka et al. (1979) stellt einen Teilfall des Modells von Niedballa und Husemann (2000) dar ($\varphi=90^\circ$). Für zwei gleich große Partikel gleichen Materials wirkt die größte Dispergierungskraft nach Niedballa und Husemann (2000) bei $\varphi \approx 30^\circ$.

2.3.2 Dispergierung in Scherströmungen

Die Dispergierung von Nanopartikel-Agglomeraten in Scherströmungen war Gegenstand von experimentellen (Sonntag und Russel, 1986, Rwei et al., 1990) und numerischen (Higashitani und Iimura, 1998, Eggersdorfer et al., 2010, Harada et al., 2006) Arbeiten, wobei hauptsächlich die Dispergierung in Flüssigkeiten Teil der Untersuchungen war. Rwei et al. (1990) verwendeten verdichtete Rußagglomerate mit Ausgangsgrößen von 2mm in Polydimethylsiloxan bei Scherbelastungen von bis zu $\tau_{\text{Scherung}}=10^4\text{Pa}$. Dabei wurden verschiedene Dispergierungsmechanismen beobachtet wie Oberflächenerosion und Fragmentierung. Bei der Oberflächenerosion brechen kleinere Cluster/Primärpartikel von den Außenbereichen der Agglomerate ab. Nach Rwei et al. (1990) ist die Belastung, ab der eine Oberflächenerosion einsetzt, geringer als die Belastung, ab der eine Fragmentierung einsetzt. Außerdem tritt die Oberflächenerosion nahezu direkt nach dem Erreichen der kritischen Belastung ein. Sonntag und Russel (1986) untersuchten Agglomerate aus 140nm Latexpriärpartikeln mit einer fraktalen Dimension von $D_f = 2,2$ in einer Glycerin/Wasser Lösung bei Scherbelastungen von bis zu $\tau_{\text{Scherung}}=60\text{Pa}$. Dabei beobachteten Sonntag und Russel (1986), dass mit steigender Scherbelastung die Agglomeratgröße abnimmt, wobei folgende Abhängigkeit festgestellt wurde:

$$N_{PP} = C \cdot \left(\eta_f \cdot \dot{\gamma}_{\text{Scherung}} \right)^{-q} \quad (2.33)$$

Hierbei ist N_{PP} die Anzahl der Primärpartikel im Fragment, η_f die dynamische Viskosität des Fluids und $\dot{\gamma}_{\text{Scherung}}$ die Scherrate. C und q sind Fit-Parameter. Nach Jarvis et al. (2005) beschreibt der Exponent q die Sensitivität, mit der Agglomerate auf die Scherbelastung reagieren, und C spiegelt die mechanischen Stabilität der Agglomerate wider. Ein höherer Exponent q entspricht einer stärkeren Abnahme der Fragmentgröße bei steigender Scherbelastung. Higashitani und Iimura (1998) zeigten für Agglomerate mit $D_f=1,8$ bis $D_f=1,2$, dass q nur von der fraktalen Dimension abhängt, was auch Sonntag und Russel (1986) in ihren Experimenten feststellten. Bei abnehmender fraktaler Dimension verringert sich die Sensitivität der Agglomerate auf Scherbelastungen. Harada et al. (2006) und Horwatt et al. (1992) verglichen fraktale Agglomerate ($D_f \approx 1,9$) mit dichter-strukturierten Agglomeraten ($D_f=3$). Dabei fanden sie heraus, dass dichter-strukturierte Agglomerate eine stärkere Abhängigkeit von Scherbelastungen zeigen. Die Einsatzenergie für Fragmentierung/Erosion ist jedoch für Agglomerate mit $D_f=3$ um das 10-fache höher als für Agglomerate mit $D_f=1,9$.

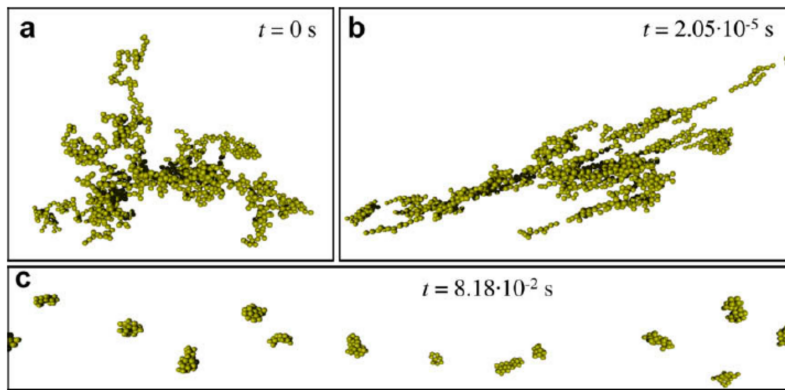


Abbildung 2.5: Agglomeratfragmentierung in einer Scherströmung ($\mu \cdot \dot{\gamma}_{\text{Scherung}} = 100 \text{ Pa}$) nach verschiedenen Verweilzeiten a) $t = 0 \text{ s}$, b) $t = 2,05 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, c) $t = 8,18 \cdot 10^{-2} \text{ s}$; übernommen aus Eggersdorfer et al. (2010)

Die Fragmentierung eines fraktalen Agglomerates in einer Scherströmung ist in Abbildung 2.5 (übernommen aus Eggersdorfer et al. (2010)) dargestellt. Aus den numerischen Untersuchungen von Eggersdorfer et al. (2010), Higashitani und Iimura (1998), Harada et al. (2006) geht hervor, dass Agglomerate in einer Scherströmung anfangen zu rotieren und dabei zunächst gestreckt werden (vgl. Abb. 2.5 b). Wenn die Belastung in der Scherströmung die mechanische Stabilität übersteigt, fragmentieren die Agglomerate, wobei keine instantane Fragmentierung auftritt. Nach einer gewissen Verweilzeit in der Scherströmung hat das Agglomerat seine längste Ausdehnung erreicht und die Fragmentierung beginnt mit dem Brechen der schwächsten interpartikulären Bindungen (Eggersdorfer et al., 2010). Die auftretende Verformung der Agglomerate konnte von Blaser (2000) auch experimentell nachgewiesen werden. Nach Eggersdorfer et al. (2010) kann der zeitliche Verlauf der Fragmentierung mit der dimensionslosen Zeit ($t \cdot \dot{\gamma}_{\text{Scherung}}$) beschrieben werden. Die Fragmentierung setzt nach $(t \cdot \dot{\gamma}_{\text{Scherung}}) = 1$ ein und die finale Fragmentgröße wird nach $(t \cdot \dot{\gamma}_{\text{Scherung}}) = 10$ erreicht. Während der Fragmentierung ändert sich die fraktale Dimension der Agglomerate, wobei die Fragmente von Ausgangsagglomeraten mit niedriger fraktaler Dimension nach dem Erreichen der finalen Größe kompaktiert werden, was zu einer Erhöhung der fraktalen Dimension führt (Eggersdorfer et al., 2010). Im Gegensatz dazu wird die finale Struktur der Fragmente von sphärischen Agglomeraten vor Fragmentierung erreicht (Harada et al., 2006). Weiterhin konnten Harada et al. (2006) in ihren numerischen Untersuchungen bei sphärischen Agglomeraten ebenfalls eine Oberflächenerosion von kleinen Fragmenten beobachten, wobei die Oberflächenerosion früher als die Fragmentierung einsetzt. Das Auftreten von Oberflächenerosion hängt nach Yeung und Pelton (1996) von der Position der schwächsten interpartikulären Bindungen im Agglomerat ab. Bei kompakten Agglomeraten finden sich diese in den Außenbereichen, wohingegen diese bei fraktalen Strukturen überall im Agglomerat auftreten können.

Für das Einsetzen der Dispergierung muss die hydrodynamische Belastung größer

als die mechanische Stabilität der Agglomerate sein. Nach Raasch (1961) berechnet sich die auf ein sphärisches Agglomerat übertragene Schubspannung in einer Scherströmung mit Gleichung 2.34.

$$\tau_{Schub} = 2,5 \cdot \eta_f \cdot \dot{\gamma}_{Scherung} \quad (2.34) \quad \tau_{Rotation} = 0,025 \cdot \dot{\gamma}_{Scherung}^2 \cdot \rho_{Aggl} \cdot x_{Aggl}^2 \quad (2.35)$$

Neben der Übertragung von Schubspannungen können Scherströmungen zur Rotation von Agglomeraten führen, wobei die wirkende Zentrifugalkraft zur Dispergierung von Agglomeraten führt. Die durch Rotation entstehende Spannung wird mit Gleichung 2.35 berechnet (Rumpf und Raasch, 1962).

2.3.3 Dispergierung in turbulenten Strömungen

Fragmentierung von Agglomeraten kann auch in turbulenten Strömungen stattfinden, was bereits experimentell für Flüssigkeiten (Leentvaar und Rebhun, 1983, Francois, 1987, Kobayashi et al., 1999, Wengeler und Nirschl, 2007) und Gase (Ammar et al., 2012, Lind et al., 2010) untersucht wurde. Kobayashi et al. (1999) untersuchten die Dispergierung von Agglomeraten aus Latexprimärpartikeln ($x_{pp}=1,4\mu\text{m}$ und $x_{Aggl}\approx 10\mu\text{m}$) in einem Rührkessel und stellten dabei fest, dass mit steigender turbulenter Scherrate die Agglomeratgröße abnimmt, was mit früheren Untersuchungen zum Flockungsprozess von Metalloxiden (Leentvaar und Rebhun, 1983, Francois, 1987) übereinstimmt. Wengeler und Nirschl (2007) dispergierten in Wasser suspendierte Agglomerate aus Titandioxid (TiO_2) und Siliziumdioxid (SiO_2) in einer turbulenten Kapillarströmung, wobei Größen von $x_{Aggl}=75\text{nm}$ erreicht wurden. Lind et al. (2010) und Ammar et al. (2012) untersuchten die Fragmentierung von gasgetragenen TiO_2 -Agglomeraten mit Ausgangsgrößen von $4\mu\text{m}$ und Primärpartikelgrößen von 40nm in einer turbulenten Rohrströmung mit anschließendem Freistrah. Dabei erreichten sie Fragmentgrößen von 800nm , wobei die hauptsächliche Fragmentierung im turbulenten Freistrah stattfand, da hier die größten turbulenten Scherraten auftraten (Ammar et al., 2012). Die genannten Untersuchungen zeigen, dass die finale Fragmentgröße (x_{Fragment}) von der turbulenten Scherrate ($\dot{\gamma}_{\text{turb}}$) abhängt. Dabei stellten sie eine ähnliche Beziehung wie bei der Dispergierung in Scherströmungen fest (vgl. Gl.2.36). Die Konstanten F und q_{turb} sind ebenfalls Fit-Konstanten, welche die mechanische Stabilität (F) und die Sensitivität (q_{turb}), mit der die Agglomerate auf die turbulente Beanspruchung reagieren, beschreiben. Die Belastung in turbulenten Strömungen hängt von der turbulenten Scherrate ($\dot{\gamma}_{\text{turb}}$) ab, die mit Gleichung 2.37 berechnet werden kann. Hierbei ist $\varepsilon_{\text{turb}}$ die Energiedissipationsrate und ν die kinematische Viskosität des Fluids.

$$x_{Fragment} = F \cdot \dot{\gamma}_{turbulent}^{-q_{turb}} \quad (2.36)$$

$$\dot{\gamma}_{turb} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{turb}}{\nu}} \quad (2.37)$$

Die wirkende Beanspruchung hängt in turbulenten Strömungen vom Belastungsregime ab. Es werden zwei Belastungsregime unterschieden: wenn die Agglomerate größer als die Kolmogorov-Länge sind ($x_{Aggl} \gg \eta_{Kolmogorov}$), wirken hauptsächlich Trägheitskräfte, während bei Agglomeraten kleiner als die Kolmogorov-Länge ($x_{Aggl} \ll \eta_{Kolmogorov}$) viskose Scherkräfte wirken (Bache, 2004). Im Bereich $x_{Aggl} \gg \eta_{Kolmogorov}$ werden Agglomerate aufgrund unterschiedlicher Relativgeschwindigkeiten an der Oberfläche beansprucht. Die unterschiedlichen Relativgeschwindigkeiten werden durch die turbulenten Geschwindigkeitsfluktuationen hervorgerufen. Die Kolmogorov-Länge beschreibt in turbulenten Strömungen die Größe der kleinsten stabilen Wirbel. In diesen Wirbeln wird Energie dissipiert, wohingegen größere Wirbel Energie transportieren. Die Kolmogorov-Länge kann mit Gleichung 2.38 berechnet und hängt von der Energiedissipationsrate und der kinematischen Viskosität ab. Für den Bereich $0 \ll x_{Aggl}/\eta_{Kolmogorov} \leq 3,5$ leitete Bache (2004) aus der lokal verfügbaren Energie, die zur Agglomeratdispergierung bereitsteht, ein Modell ab, wobei die wirkende Belastung mit Gleichung 2.39 berechnet wird (Wengeler und Nirschl, 2007).

$$\eta_{Kolmogorov} = \sqrt[4]{\frac{\nu^3}{\varepsilon_{turb}}} \quad \tau_{turb} = \rho_f \cdot (\varepsilon_{turb} \cdot \nu)^{1/2} \cdot \frac{1}{30} \cdot \left(\frac{x_{Aggl}}{\eta_{Kolmogorov}} \right)^2 \quad (2.38)$$

2.4 Impaktion von Nanopartikeln und Nanopartikel-Agglomeraten

Außer der Beanspruchung in Strömungen wird in dieser Arbeit auch die Fragmentierung mittels Impaktion untersucht. Für eine kontinuierliche Dispergierung müssen die fragmentierten Agglomerate nach der Fragmentierung wieder in der Gasphase vorliegen. Für die Fragmentierung mittels Impaktion ergeben sich dadurch zwei Prozesse, die betrachtet werden müssen: die Fragmentierung während der Impaktion sowie das Abspringen von Partikeln und Restagglomeraten. Diese Prozesse werden im Folgenden beschrieben. Dabei wird zunächst die Fragmentierung während der Impaktion behandelt und danach auf das Abspringen eingegangen.

2.4.1 Fragmentierung von Nanopartikel-Agglomeraten durch Impaktion

Offen-strukturierte ($D_f < 2$) Nanopartikel-Agglomerate fragmentieren bei der senkrechten Impaktion, wie bereits in diversen experimentellen Untersuchungen gezeigt wurde (Froeschke et al., 2003, Seipenbusch et al., 2007, 2010, Wernet et al., 2015, Ihalainen et al., 2012, 2014a). Froeschke et al. (2003) untersuchten die Fragmentierung unterschiedlicher Materialien mit verschiedenen Primärpartikelgrößen in einem einstufigen Niederdruckimpaktor. Die Impaktionsgeschwindigkeit wurde hierbei mit der Näherung von Marple (1970) abgeschätzt, wonach die Partikelimpaktionsgeschwindigkeit 85% der Gasgeschwindigkeit am Düsenausgang beträgt. Zur Quantifizierung der Fragmentierung wird der Fragmentierungsgrad (FG) verwendet. Der Fragmentierungsgrad ist definiert als Verhältnis der Anzahl der während der Impaktion gebrochenen interpartikulären Bindungen ($N_{\text{Bindungen, gebrochen}}$) zur Anzahl der im Agglomerat ursprünglich vorhandenen interpartikulären Bindungen ($N_{\text{Bindungen, Agglomerat}}$, vgl. Gl. 2.40).

$$FG = \frac{N_{\text{Bindungen, gebrochen}}}{N_{\text{Bindungen, Agglomerat}}} \quad (2.40)$$

Da die Bestimmung der Anzahl der gebrochenen Bindungen experimentell schwer zugänglich ist, verwendeten Froeschke et al. (2003) einen anderen Ansatz, um den Fragmentierungsgrad zu bestimmen. Die Anzahl der Bindungen in einem Agglomerat ist proportional zur Anzahl der Primärpartikel im Agglomerat ($N_{\text{Bindungen, Agglomerat}} \sim N_{\text{PP}}$). Die Anzahl der Primärpartikel pro Agglomerat ist wiederum proportional zur Projektionsfläche der Agglomerate/Fragmente. Nach Froeschke et al. (2003) kann der Fragmentierungsgrad (FG) auch aus der mittleren Projektionsfläche der Fragmente ($\bar{A}_{\text{Fragment}}$) im Verhältnis zur Projektionsfläche der ursprünglichen Agglomerate ($A_{\text{Agglomerat}}$) bestimmt werden (vgl. Gl. 2.41). Die mittleren Projektionsflächen lassen sich durch Bildauswertungen von Transelektronenmikroskop(TEM)-Aufnahmen ermitteln.

$$FG \equiv 1 - \frac{\bar{A}_{\text{Fragment}}}{A_{\text{Agglomerat}}} \quad (2.41)$$

Aus den Untersuchungen von Froeschke et al. (2003) geht hervor, dass der Fragmentierungsgrad mit zunehmender Impaktionsgeschwindigkeit (mit zunehmender Impaktionsenergie) steigt. Für das Einsetzen der Fragmentierung ist eine Einsatzenergie zu überwinden, die mit den schwächsten interpartikulären Haftkräften korreliert. Mit abnehmender Primärpartikelgröße steigt die massenspezifische Einsatzenergie an, was durch höhere interpartikuläre Haftkräfte im Verhältnis zur Masse zu erklären ist. Die von Froeschke et al. (2003) bestimmten Einsatzenergien sind eine Größenordnung höher als die interpartikulären Haftenergien zwischen zwei Primärpartikel nach Hamaker. Froeschke et al. (2003) diskutieren mehrere Gründe für diese Abweichungen. Zum Einen wird die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass nur ein Teil der

kinetischen Impaktionsenergie für das Aufbrechen der interpartikulären Bindungen verwendet wird. Eine andere Möglichkeit ist das Vorhandensein stärkerer interpartikulärer Haftkräfte als bloße van-der-Waals-Kräfte. Ähnliche Beobachtungen machten auch Wernet et al. (2015) bei ihren Untersuchungen mit Agglomeraten aus Platin(Pt)-Primärpartikeln, die bei Raumtemperatur agglomerierten. Hier sind die gemessenen Einsatzenergien für die Fragmentierung um den Faktor 50 höher, als die mit dem Hamaker-Modell berechneten Bindungsenergien. Die Impaktion der Agglomerate erfolgte hierbei in einer Molekularstrahlapparatur, in der die Impaktionsgeschwindigkeit der Agglomerate zwischen zwei Lichtschranken gemessen wurde. Für die Bestimmung des Fragmentierungsgrades wurde hier die Anzahl der nach der Impaktion intakten interpartikulären Bindungen ausgezählt. In den Untersuchungen von Seipenbusch et al. (2007) wurden für Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln ebenfalls um den Faktor 50 höhere Einsatzenergien im Vergleich zum Hamaker-Modell bestimmt. Außerdem konnten Seipenbusch et al. (2007) für Agglomerate aus Nickel(Ni)-Primärpartikeln zeigen, dass die ab einer bestimmten Primärpartikelgröße einsetzende Ausbildung von magnetischen Dipolen zu einer starken Erhöhung der Einsatzenergie führt. Die Ausbildung von Sinterhälsen führt ebenfalls zur einer Erhöhung der Einsatzenergie für Fragmentierung, wie in den Untersuchungen von Seipenbusch et al. (2010) gezeigt wurde. Hierbei erfolgte die Variation der Sinterhalsstärke durch eine thermische Behandlung bei verschiedenen Temperaturen in einem Rohrofen. Neben einer Erhöhung der Einsatzenergie führen höhere Ofentemperaturen zu einer Verringerung der Fragmentierbarkeit (Seipenbusch et al., 2010), wobei die fragmentierbaren Agglomerate als „soft agglomerates“ und die nicht-fragmentierbaren Agglomerate als „hard aggregates“ bezeichnet werden (Wengeler et al., 2006).

Für die modellmäßige Beschreibung des Fragmentierungsgrades in Abhängigkeit der Impaktionsenergie adaptierten Seipenbusch et al. (2007) den Ansatz von Weichert (1991), die Bruchwahrscheinlichkeit von Einzelpartikeln bei der Zerkleinerung mit der Weibull-Statistik zu beschreiben. Demnach wird der Fragmentierungsgrad (FG) mit Gleichung 2.42 beschrieben. Die Weibull-Statistik beschreibt die Anzahl der gebrochenen interpartikulären Bindungen im Agglomerat bei einer bestimmten Impaktionsenergie und ist somit ein Maß für die Fragmentierungswahrscheinlichkeit.

$$FG = 1 - e^{-f(N_{pp}) \cdot c_n \cdot (v^2 - v_{Einsatz}^2)} \quad (2.42)$$

Hierbei wird die massenspezifische Impaktionsenergie (v^2) verwendet, wobei $v_{Einsatz}^2$ die massenspezifische Einsatzenergie für Fragmentierung ist. $f(N_{pp})$ ist ein Vorfaktor, der von der Anzahl der Primärpartikel im Agglomerat abhängt. c_n ist die Koordinationszahl der Primärpartikel. Wie in Abbildung 2.6 gezeigt, können die bestimmten Fragmentierungsgrade mit Gleichung 2.42 beschrieben werden (Seipenbusch et al., 2007). Außerdem zeigten Seipenbusch et al. (2007) in ihren Untersuchungen, dass eine größere Primärpartikelgröße eine Erhöhung der absoluten Energie für den Einsatz der

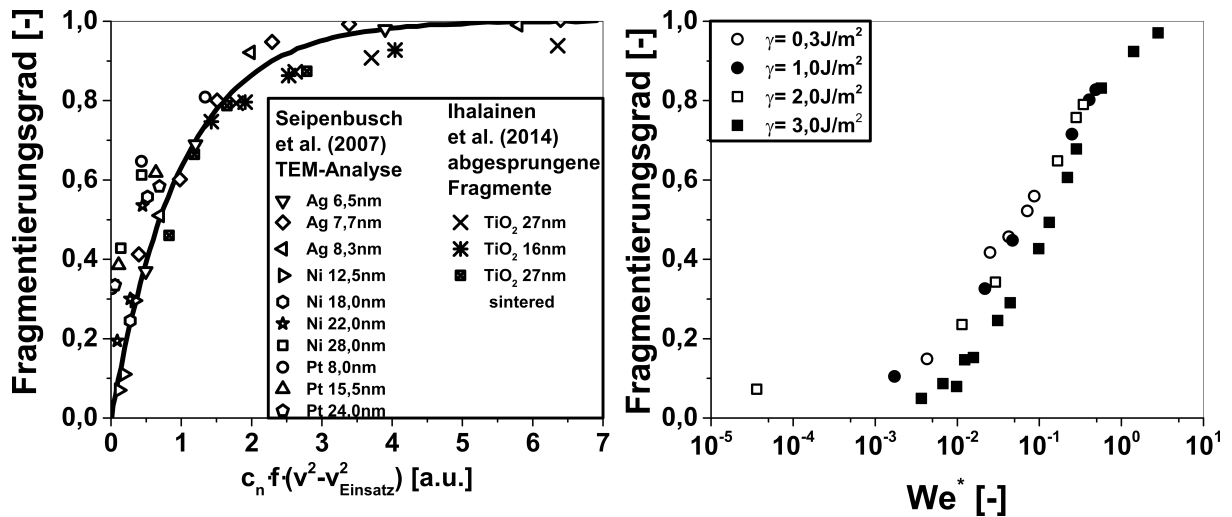


Abbildung 2.6: links: Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit des Ausdrucks im Exponenten von Gl. 2.42; übernommen von Seipenbusch et al. (2007) mit den Daten von Ihalainen et al. (2014a). Die Größenangaben in der Grafik entsprechen der Primärpartikelgröße. Für die Berechnung des Fragmentierungs für die Daten von Ihalainen et al. (2014a) wurden die angegebenen Modalwerte der PGVs verwendet. rechts: Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit von We^* für verschiedenen Oberflächenenergien; übernommen von Thornton et al. (1996)

Fragmentierung zur Folge hat, was auf die erhöhte Haftkraft größerer Primärpartikel zurückzuführen ist (vgl. Gl.2.3). Für den Faktor f konnte keine eindeutige Abhängigkeit von der Primärpartikelgröße festgestellt werden (Seipenbusch et al., 2007). Die beschriebenen Untersuchungen bestimmten die Fragmentierung mittels Bildauswertung von TEM-Aufnahmen, wodurch nur die Agglomerate ausgewertet wurden, die am TEM-Netz, was als Impaktionsoberfläche diente, haften blieben.

Ihalainen et al. (2012) entwickelten einen experimentellen Aufbau, bei dem es möglich war, die abgesprungenen Agglomerate/Fragmente mit einem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) zu analysieren. Die Beanspruchung der Agglomerate fand in einem MOUDI (Micro Orifice Uniform Deposition Impactor) bei reduziertem Druck statt. Nach der Impaktion wurden die wieder abgesprungenen Agglomerate/Fragmente in einem Tank hinter dem Impaktor gesammelt. Dieser Tank wurde im Anschluss mit partikelfreier Luft wieder auf Umgebungsdruck gebracht. Für bestimmte Impaktionsbedingungen zeigten Ihalainen et al. (2012), dass es keinen Unterschied zwischen der Größenverteilung der abgesprungenen Fragmente und der auf der Impaktionsoberfläche gibt. Weitere Untersuchungen von Ihalainen et al. (2014a) für Agglomerate aus TiO₂-Primärpartikeln zeigten jedoch, dass die abspringenden Fragmente eine geringere Fragmentierung aufweisen, wobei der Unterschied von der Primärpartikelgröße und dem Sintergrad abhängt. Neben der Primärpartikelgröße und dem Sintergrad variierte auch die Größe der Agglomerate. Dabei ergab sich, dass der Modalwert der Fragmentgrößenverteilung unabhängig von der Ausgangsgröße der Agglomerate ist (Ihalainen et al., 2014a). Wie in Abbildung 2.6 links dargestellt, kann die Weibull-Statistik auch auf die Fragmentierung der abgesprungenen Fragmente angewendet

werden.

Neben der Weibull-Statistik wurde von Thornton et al. (1996) basierend auf 2D-Discrete Element Method (DEM)-Simulationen sphärischer Agglomerate eine modifizierte Weber-Zahl (We) für die Beschreibung des Fragmentierungsgrades in Abhängigkeit der Impaktionsgeschwindigkeit entwickelt (vgl. Gl.2.43). Hierbei ist γ die Oberflächenenergie, r_{PP} der Radius der Primärpartikel und ρ_P die Dichte der Primärpartikel.

$$We^* = (v - v_{Einsatz}) \cdot \left(\frac{\rho_P \cdot r_{PP}}{\gamma} \right)^{1/2} \quad (2.43)$$

Für die von Thornton et al. (1996) untersuchten Oberflächenenergien kann der Fragmentierungsgrad mit der modifizierten We-Zahl beschrieben werden (vgl. Abb. 2.6 rechts). Eine Erhöhung der Oberflächenenergie - was einer Erhöhung der Haftkraft entspricht - führt zu einer Erhöhung der Einsatzgeschwindigkeit. Im Vergleich zur Weibull-Statistik (vgl. Gl. 2.42) bietet die modifizierte Weber-Zahl keine Möglichkeit, die Sensitivität der Agglomerate auf die wirkende Belastung oder die Haftkraftverteilung zu berücksichtigen, die neben den schwächsten interpartikulären Bindungen die Abhängigkeit des Fragmentierungsgrades von der Impaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Die modifizierte We-Zahl sollte somit nur für Agglomerate mit enger Primärpartikelgrößenverteilung und enger Haftkraftverteilung angewendet werden. Neben dem Fragmentierungsgrad analysierten Thornton et al. (1996) auch, wie sich die während der Impaktion wirkende Kraft innerhalb sphärischer Agglomerate auswirkt. Nach dem Kontakt des ersten Primärpartikels mit der Oberfläche breitet sich eine Druckwelle durch das Agglomerat aus, die zu Druck- und Zugspannungen führt. Die Kontaktzone verformt sich durch das gegenseitige Abgleiten der Primärpartikel, wobei die Größe der plastischen Zone von der Impaktionsgeschwindigkeit und der Dämpfung durch das Agglomerat abhängt. Durch das Verschieben der Primärpartikel wird Impaktionsenergie dissipiert, die nicht mehr für die Fragmentierung zur Verfügung steht (Thornton et al., 1996). Bei hohen Impaktionsgeschwindigkeiten werden nahezu alle Bindungen gebrochen, was als Zersplittern („shattering“) bezeichnet wird. Bei mittleren Geschwindigkeiten liegt ein semi-sprödes Verhalten vor. Dabei breiten sich die Risse von der plastisch verformten Zone zur Oberfläche aus und führen zum Abbrechen größerer Fragmente mit intakten Bindungen (Thornton et al., 1996). Die gleichen Beobachtungen wurden später für kristalline Agglomerate in 3D-DEM-Simulationen gemacht (Kafui und Thornton, 2000), wobei eine Skalierung des Fragmentierungsgrades mit $FG \sim \gamma^{-3/2}$ vorgeschlagen wurde.

Zusätzlich zum Fragmentierungsgrad kann eine Analyse der Fragmentgrößenverteilungen stattfinden, woraus Rückschlüsse auf das Bruchmuster der Agglomerate gezogen werden können. Thornton und Liu (2004) leiteten aus 3D-DEM-Simulationen Bruchmuster für Agglomerate in Abhängigkeit der Packungsdichte ab. Agglomerate mit hohen Packungsdichten brechen bei geringen Impaktionsgeschwindigkeiten hauptsächlich in größere Fragmente entlang größerer Risse, die von der Kontaktzone

ausgehen (Mishra und Thornton, 2001). Dies wird als „fracturing“ bezeichnet (Thornton und Liu, 2004). Dabei entstehen relativ enge Fragmentgrößenverteilungen. Bei höheren Impaktionsgeschwindigkeiten zersplittern die großen Fragmente in kleinere Fragmente und Primärpartikel, was als „shattering“ bezeichnet wird (Thornton und Liu, 2004) und zu einer Verschiebung der Fragmentgrößenverteilungen zu kleineren Größen führt. Als „desintegration“ wird die Bildung von kleinen Clustern und Primärpartikeln ohne das vorherige Auftreten von größeren Fragmenten bezeichnet, wobei nach der Fragmentierung auch immer noch größere Fragmente vorhanden sind (Thornton und Liu, 2004). Die Fragmentgrößenverteilungen weisen eine Schulter im Bereich kleinerer Größen auf. Das ausschließliche Vorhandensein von kleinen Clustern und Primärpartikeln bei hohen Geschwindigkeiten wird „total desintegration“ genannt. „Desintegration“ tritt bei lockeren Agglomeraten unabhängig von den interpartikulären Haftkräften auf (Thornton und Liu, 2004).

Neben der Fragmentierung von sphärischen und fraktalen Agglomeraten bei der senkrechten Impaktion wurde die Fragmentierung bei schräger Impaktion für sphärische Granulate sowohl experimentell (Samimi et al., 2004) als auch numerisch mittels DEM (Moreno et al., 2003) untersucht. Zusätzlich zur normalen Kraftkomponente wirkt bei der schrägen Impaktion eine tangentielle Komponente, die einen Schergradienten hervorruft (Tong et al., 2009). Die betrachteten Granulate hatten Größen im Bereich von einigen Millimetern mit Primärpartikeln im Mikrometer-Größenbereich. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Fragmentierung bei der schrägen Impaktion für Granulate mit geringen Packungsdichten, die auch sensitiv auf Scherbeanspruchung in Fluiden reagieren, verstärkt wird (Samimi et al., 2004). Bei Granulaten mit hohen Packungsdichten, die insensitive auf Scherbeanspruchung sind, führt schräge Impaktion zu einer Verringerung der Fragmentierung. Bei der schrägen Impaktion von Agglomeraten mit geringen Packungsdichten wurden verschiedene Bruchmuster abhängig von der Impaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Bei geringen Impaktionsgeschwindigkeiten platzen kleinere Fragmente von der Oberfläche ab, was als „chipping“ bezeichnet wird. Das Ausmaß der Agglomeratdesintegration in diesem Geschwindigkeitsbereich ist gering und wird von der Normalkomponente bestimmt. Die tangentielle Geschwindigkeitskomponente bestimmt das Brechen der Agglomerate bei höheren Impaktionsgeschwindigkeiten, wenn die Fragmentierung des ganzen Agglomerates einsetzt (Samimi et al., 2004). Tong et al. (2009) simulierten die Fragmentierung von lockeren, sphärischen Nanopartikel-Agglomeraten mit einer Primärpartikelgröße von 100nm bei schräger Impaktion. Auch hier führte eine schrägere Impaktion zu einer erhöhten Fragmentierung, wobei die effektivste Fragmentierung bei einem Impaktionswinkel von 45° erreicht wird. Nach Tong et al. (2009) wird die Fragmentierung von der wirkenden Kraft und der Größe der Kontaktzone bestimmt, wobei eine größere Kontaktzone zu einer effektiveren Fragmentierung führt.

Aus den genannten numerischen Untersuchungen geht hervor, dass Nanopartikel-

Agglomerate bei Impaktion fragmentieren. Aus Untersuchungen mit Granulaten ist bekannt, dass bei lockeren Granulaten die schräge Impaktion zu einer Erhöhung der Fragmentierung führt. Der Fragmentierungsgrad, der die Bruchwahrscheinlichkeit darstellt, kann mit einer modifizierten Weibull-Statistik beschrieben werden. Außerdem können aus den Fragmentgrößenverteilungen in Abhängigkeit der Impaktionsenergie Rückschlüsse auf die Bruchmuster gezogen werden.

2.4.2 Abspringen von Nanopartikeln und Nanopartikel-Agglomeraten während der Impaktion

Neben der Fragmentierung wird auch das Abspringen der Agglomerate untersucht und mit dem von Einzelpartikeln verglichen.

Einzelpartikel

Abspringen von Partikeln tritt auf, wenn die Partikel nach der Impaktion genügend Energie besitzen, um die Anziehungsenergie zu überwinden. Dabei können während der Impaktion verschiedene Energiedissipationsprozesse ablaufen. Nach Dahneke (1971) dissipiert kinetische Energie durch plastische Verformung der Partikel oder des Substrats, durch aus innerer Reibung resultierender Wärme, durch elastische Schwingungen des Substrats oder durch Oberflächenwellen auf den Partikeln oder des Substrats. Die Energiedissipation wird mit dem Restitutionskoeffizienten (e) beschrieben. Dieser ist definiert als Verhältnis der Geschwindigkeit des Partikels nach der Impaktion (v_{rebound}) zur Geschwindigkeit vor der Impaktion (v_{impact}) (vgl. Gl.2.44).

$$e = \frac{v_{\text{rebound}}}{v_{\text{impact}}} \quad (2.44)$$

Der Restitutionskoeffizient ist von der Impaktionsgeschwindigkeit abhängig, da auch die auftretenden Energieverluste von der Impaktionsgeschwindigkeit abhängen. Der schematische Verlauf des Restitutionskoeffizienten in Abhängigkeit der Impaktionsgeschwindigkeit ist im Einschub von Abbildung 2.7 schematisch gezeigt. Hierbei können drei Bereiche unterschieden werden: bei niedrigen Impaktionsgeschwindigkeiten (Bereich I) findet kein Abspringen statt und der Restitutionskoeffizient ist null. Bei Erreichen der kritischen Geschwindigkeit (v_{crit}) setzt das Abspringen ein (Übergang von Bereich I zu Bereich II). Anschließend steigt der Restitutionskoeffizient mit der Impaktionsgeschwindigkeit stark an (Bereich II). Hier wird die kinetische Impaktionsenergie hauptsächlich in Rücksprungenergie umgewandelt. Mit steigender Impaktionsgeschwindigkeit setzt plastische Verformung des Partikels oder des Substrates ein. Diese Energiedissipation führt zu einer Verringerung der Abspringgeschwindigkeit, was in einer Abnahme des Restitutionskoeffizienten resultiert (Bereich III). In diesem Bereich sagen makroskopische Modelle eine Proportionalität von $e \sim 1/v^p$ für den Restituti-

onskoeffizienten voraus. Für Hertzkontakte beträgt $p=1/4$ (Johnson, 1985), was mit Finite-Elemente-Analysen (FEA) von Wu et al. (2003) im Bereich elastisch-plastischem Partikelverhalten mit sehr kleinen plastischen Verformungen übereinstimmt. Bei steigender Impaktionsgeschwindigkeit steigt die plastische Verformung an und bestimmt die Energiedissipation. In diesem Bereich ist $e \sim v^{-1/2}$ (Wu et al., 2003). Diese Abhängigkeit ermittelten auch Schöner et al. (2014) in Experimenten und MD-Simulationen (vgl. Abb. 2.7). Für Bismuth (Bi)-Partikel bestimmten Ayesch et al. (2010) eine stärkere Abhängigkeit des Restitutionskoeffizienten von der Impaktionsgeschwindigkeit ($e \sim v^{-1}$). Im Gegensatz zu den anderen Untersuchungen wurden bei Ayesch et al. (2010) schräge Stöße untersucht. Durch die zusätzliche tangentielle Geschwindigkeitskomponente kann ein anderer Belastungszustand im Partikel wirken, der zu einer verstärkten Energiedissipation und somit zu einem stärkeren Abfall des Restitutionskoeffizienten führt.

Die von Ayesch et al. (2010) und Schöner et al. (2014) bestimmten Restitutionskoeffizienten sind in Abbildung 2.7 gezeigt. Ayesch et al. (2010) untersuchten den Einfluss des Aggregatzustandes mithilfe von MD-Simulationen. Für 3nm Bi-Partikel kann ein deutlicher Unterschied zwischen fester und flüssiger Phase festgestellt werden, wobei für flüssige Partikel der Restitutionskoeffizient geringer ist. Ein Vergleich der experimentell ermittelten Restitutionskoeffizienten für Partikel mit einer Größe von 32nm mit den Restitutionskoeffizienten für feste 3nm Partikel zeigt keine Größenabhängigkeit des Restitutionskoeffizienten im plastischen Bereich. Schöner et al. (2014) haben in ihren Untersuchungen ebenfalls keine Größenabhängigkeit des Restitutionskoeffizienten im plastischen Bereich für Partikelgrößen von 15nm bis 60nm festgestellt. Die experimentellen Daten von Schöner et al. (2014) können mit dem analytischen Modell von Tsai et al. (1990) beschrieben werden, wenn die Stoffparameter (Oberflächenenergie) und die mechanischen Eigenschaften (E-Modul und Fließgrenze) bekannt sind (Rennecke, 2015) (vgl. Abb.2.7). Nach Tsai et al. (1990) wird der Restitutionskoeffizient von Partikeln beim Abspringen von starren Substraten von der Adhäsionsenergie (E_{Adh}), der Energiedissipation durch plastische Verformung des Partikels (E_P) und durch den Energieverlust, der beim Abplatten von Oberflächenrauigkeiten entsteht (E_{Asp}), bestimmt. Aus einer Energiebilanz leiteten Tsai et al. (1990) Gleichung 2.45 für den Restitutionskoeffizienten ab. Hierbei ist m_P die Partikelmasse.

$$e = \frac{v_{rebound}}{v_{impact}} = \sqrt{1 - \frac{2 \cdot (E_P + E_{Adh} + E_{Asp})}{v_{impact}^2 \cdot m_P}} \quad (2.45)$$

Während dieses Modell den Verlauf des Restitutionskoeffizienten im plastischen Bereich wiedergibt, werden die Einsatzgeschwindigkeiten für Abspringen überschätzt, wie ein Vergleich mit den von Rennecke und Weber (2013a) experimentell bestimmten Geschwindigkeiten für Silberpartikel mit Größen von 18nm und 66nm zeigt. Die Einsatzgeschwindigkeit für plastische Verformung bei senkrechter Impaktion hängt von

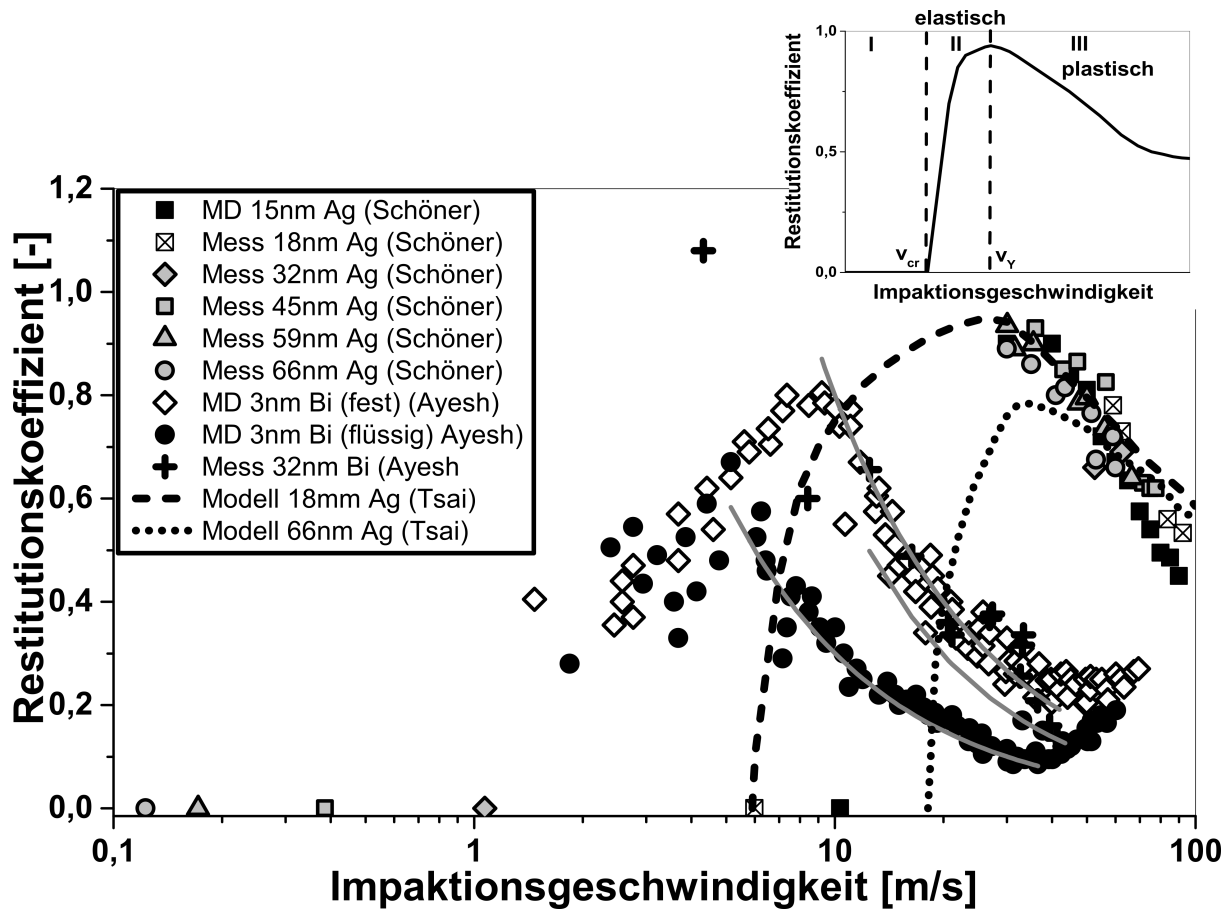


Abbildung 2.7: Abhängigkeit des normalen Restitutionskoeffizienten e_n von der normalen Impaktionsgeschwindigkeit für sphärische Nanopartikel, übernommen aus Gensch und Weber (2017a). Die Abbildung beinhaltet experimentelle Daten (Mess) und Molekular-Dynamik-Simulationen (MD). Die berechneten e_n nach dem Tsai-Modell wurden von Rennecke (2015) übernommen. Die Werte für Bismut (Bi) stammen aus der Arbeit von Ayesh et al. (2010) und die Daten für die Silberpartikel (Ag) aus Schöner et al. (2014). Zusätzlich wurden die kritischen Geschwindigkeiten von Rennecke und Weber (2013a) hinzugefügt. Einschub: schematische Darstellung der Abspringbereiche: Bereich I - kein Abspringen, Bereich II - die Impaktionsenergie wird hauptsächlich in Abspringenergie umgewandelt, Bereich III - Einsetzen plastischer Verformung, die die Abspringgeschwindigkeit reduziert.

den mechanischen Eigenschaften des Partikels/Substrats (Elastizitätsmodul E_{Modul} , Poisson-Zahl ν_{p0}) und der Fließgrenze der Partikel (Y_{Partikel}) ab. Für die Abschätzung der Impaktionsgeschwindigkeit, ab der die plastische Verformung einsetzt (v_y), leiteten Tsai et al. (1990) und Wang und John (1988b) jeweils eine Gleichung aus der Hertz-Kontakt-Theorie ab. Beide Gleichungen zeigen die gleichen Abhängigkeiten von den Materialparametern (vgl. Gl.2.46 und Gl.2.47), unterscheiden sich jedoch in den Vorfaktoren. Tsai et al. (1990) nahmen einen konstanten Druck in der Kontaktzone der Partikel an, wobei die plastische Verformung einsetzt, wenn der mittlere Druck das 1,1-fache der Fließgrenze (Y_{Partikel}) beträgt. Demnach berechnet sich die Einsatz-

geschwindigkeit für plastische Verformung mit Gleichung 2.46.

$$v_y = 0,553 \cdot \frac{\pi^4}{\rho_P^{1/2}} \cdot Y_{Partikel}^{5/2} \cdot (k_{Partikel} + k_{Substrat})^2 \quad (2.46)$$

Wang und John (1988b) nahmen eine parabolische Druckverteilung in der Kontaktzone an, wobei der maximale Druck dem 1,5-fachen des mittleren Drucks entspricht. Daraus ergibt sich folgende Gleichung für die Einsatzgeschwindigkeit für plastische Verformung:

$$v_y = 0,158 \cdot \frac{\pi^4}{\rho_P^{1/2}} \cdot Y_{Partikel}^{5/2} \cdot (k_{Partikel} + k_{Substrat})^2 \quad (2.47)$$

Wesentlich für eine kontinuierliche Dispergierung in der Gasphase ist das Wiederabspringen, weshalb im Folgenden nur die kritische Geschwindigkeit zunächst für Einzelpartikel näher betrachtet werden soll.

Dahneke (1971) entwickelte ein Modell, bei dem mögliche Energiedissipationen bereits vor dem Erreichen der kritischen Geschwindigkeit berücksichtigt werden (vgl. Gl.2.48).

$$v_{crit}^2 = \frac{2}{m_P \cdot e^2} \cdot (E_r - e^2 \cdot E_i) \quad (2.48)$$

Hierbei sind E_r und E_i die energetischen Potenzialtöpfe, die die Partikel in der Annäherungsphase (Index i) und der Abspringphase (Index r) durchlaufen. Dahneke (1971) unterscheidet zwei mögliche Fälle. Zum einen die Gleichheit der Potenzialtöpfe während der Annäherungs- und Abspringphase ($E_i = E_r = E$). Dann vereinfacht sich Gleichung 2.48 zu Gleichung 2.49.

$$v_{crit} = \left(\frac{2E}{m_P} \cdot \frac{1 - e^2}{e^2} \right)^{1/2} \quad (2.49)$$

Für die Energie E kann die Adhäsionsenergie nach Hamaker (vgl. Gl.2.3) eingesetzt werden (Dahneke, 1971). Die kritische Geschwindigkeit ist dann umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser und hängt von der Hamaker-Konstanten, dem Restitutionskoeffizienten und der Partikeldichte (ρ_P) ab (vgl. Gl.2.50). Der Durchmesser für das System Partikel-Oberfläche entspricht dem Durchmesser des impaktierenden Partikels ($x = x_{Partikel}$).

$$v_{crit} = \left[\frac{A \cdot (1 - e^2)}{\pi \cdot z_0 \cdot \rho_P \cdot e^2} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{x} \quad (2.50)$$

Zum anderen argumentierten Wang und Kasper (1991), dass die energetischen Potenzialtöpfe unterschiedlich sind, da sich Kraft-Weg-Verläufe für die Annäherungs- und Abspringphase unterscheiden, wobei angenommen wird, dass $E_r = E \gg E_i$ ist. Gleichung

chung 2.48 vereinfacht sich dann zu Gleichung 2.51.

$$v_{crit} = \left(\frac{2 \cdot E}{m \cdot e^2} \right)^{1/2} \quad (2.51)$$

Wang und Kasper (1991) wendeten sowohl das Hamaker-Haftmodell als auch die JKR-Theorie an (vgl. Gl.2.53 und Gl.2.52). Außerdem nahmen sie an, dass beim Erreichen der kritischen Geschwindigkeit keine Energie dissipiert wird ($e=1$). Für die JKR-Theorie ist die kritische Geschwindigkeit proportional zu $x^{-5/6}$ und hängt von den mechanischen Eigenschaften der Partikel und des Substrats ab. Bei der Verwendung des Hamaker-Modells ergibt sich, wie beim Ansatz von Dahneke (1971), eine umgekehrte Proportionalität zum Partikeldurchmesser.

$$v_{crit} = \left[\frac{3^7 \cdot \pi^4 \cdot (k_{Substrat} + k_{Partikel})^2 \cdot \Delta\gamma^5}{\rho_P^3} \right]^{1/6} \cdot \frac{1}{x^{5/6}} \quad (2.52)$$

$$v_{crit} = \left[\frac{A}{\pi \cdot \rho_P \cdot z} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{x} \quad (2.53)$$

MD-Simulationen von Schöner et al. (2014) zeigen, dass die Kraft-Weg-Verläufe für Nanopartikel im Größenbereich 5nm bis 15nm während der Annäherungs- und der Abspringphase nahezu gleich sind, sodass E_r und E_i annähernd identisch sind. In der Annäherungsphase führen die anziehenden Kräfte zu einer zusätzlichen Beschleunigung der Partikel. Mit steigender Anfangsgeschwindigkeit am Beginn der Annäherungsphase wird der Einfluss der Anziehung auf die Impaktionsgeschwindigkeit jedoch geringer. Energieverluste treten hauptsächlich durch plastische Verformung der Partikel bzw. der Oberfläche und durch Umwandlung von potenzieller Energie in Wärme auf (Jung et al., 2010).

Tsai et al. (1990) verwendeten in ihrem Modell den gleichen Ansatz wie Wang und Kasper (1991). Allerdings wird dabei die Energiedissipation durch die Abplattung von Oberflächenrauigkeiten (E_{Asp}) berücksichtigt. In der vorliegenden Arbeit wird immer von ideal glatten Oberflächen ausgegangen, weswegen die Energiedissipation durch die Abplattung von Oberflächenrauigkeiten vernachlässigt wird ($E_{Asp}=0$). Im Gegensatz zu Wang und Kasper (1991) verwendeten Tsai et al. (1990) den verminderten Radius, der aus dem JKR-Modell für den Punkt der Trennung des Partikels vom Substrat resultiert ($a=a_0/4^{1/3}$ vgl. Kap.2.2). Demnach berechnet sich die kritische Geschwindigkeit nach dem Ansatz von Tsai et al. (1990) mit folgender Gleichung:

$$v_{crit} = \left[\frac{3^7 \cdot \pi^4 \cdot (k_{Substrat} + k_{Partikel})^2 \cdot \Delta\gamma^5}{2^4 \cdot \rho_P^3} \right]^{1/6} \cdot \frac{1}{x^{5/6}} \quad (2.54)$$

Weir und McGavin (2008) entwickelten ein Modell für die kritische Geschwindigkeit, bei dem volle plastische Verformung der Partikel angenommen wird. Dabei tritt

die plastische Verformung nur während der Annäherungsphase auf. Weitere Energieverlustprozesse wie Energiedissipation durch Oberflächenwellen und Oberflächenrauigkeiten des Substrats werden im Modell von Weir und McGavin (2008) nicht berücksichtigt. Weiterhin wird das Substrat als starr betrachtet ($k_{\text{Substrat}}=0$). Außerdem wird vorausgesetzt, dass die Partikel nicht fragmentieren und die Verformung gering im Vergleich zur Partikelgröße ist. Die kritische Geschwindigkeit hängt nach diesem Modell von der Oberflächenenergie in der Grenzfläche und der Fließgrenze (Y_{Partikel}) der Partikel ab (vgl. Gl.2.55).

$$v_{\text{crit}} = \left[\frac{16 \cdot \Delta\gamma^2}{3^{1/3} \cdot 5 \cdot \rho_P \cdot Y_{\text{Partikel}}} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{x} \quad (2.55)$$

Die ersten experimentellen Untersuchungen zur kritischen Geschwindigkeit von Nanopartikeln im Größenbereich von 10nm bis 80nm machten Rennecke und Weber (2013a) in einem einstufigen Niederdruckimpaktor. Als Partikelmateriale wurden Silber (Ag) und Natriumchlorid (NaCl) und als Substrat Glimmer verwendet, wobei NaCl-Partikel mit unterschiedlichen Dichten verwendet wurden. Dabei fanden sie, dass mit steigender Partikelgröße die kritische Geschwindigkeit sinkt, wobei ein Übergang zwischen plastischen Verhalten (Modell von Weir und McGavin (2008)) und elastischem Verhalten (Modell von Wang und Kasper (1991) mit $e=1$) sowohl für die Silberpartikel als auch für die NaCl-Partikel bestimmt wurde. Kleinere Partikel verhalten sich demnach plastisch, wohingegen größere Partikel elastisches Verhalten zeigen. Neben dem Einfluss des Partikelmaterials konnten Rennecke und Weber (2013a) außerdem zeigen, dass die mechanischen Eigenschaften ebenfalls erheblichen Einfluss auf die kritische Geschwindigkeit haben. Für porösere NaCl-Partikel ist die kritische Geschwindigkeit im Vergleich zu dichteren Partikeln höher, was auf die verminderte Fließgrenze zurückzuführen ist (Rennecke und Weber, 2013a). Arffman et al. (2015) und Kuuluvainen et al. (2017) erweiterten den untersuchten Partikelgrößenbereich bis auf 1µm für Silber- (20nm bis 1µm) und Ammoniumfluorescein-Partikel (1µm bis 7µm). Für die Silberpartikel wurden trotz der Verwendung eines anderen Substratmaterials ähnliche Geschwindigkeiten wie von Rennecke und Weber (2013a) bestimmt. Eine Variation des Substratmaterials ergab, dass dies nur geringen Einfluss auf die kritische Geschwindigkeit hat (Kuuluvainen et al., 2017). Im Gegensatz dazu beeinflusst das Partikelmateriale die kritische Geschwindigkeit erheblich, wie ein Vergleich der Messungen untereinander und mit früheren Literaturdaten zeigt (Kuuluvainen et al., 2017). Im Gegensatz zu Rennecke und Weber (2013a) konnten Arffman et al. (2015) keinen Übergang vom plastischen zum elastischen Bereich für Silberpartikel beobachten. Arffman et al. (2015) wendeten Gleichung 2.50 auf ihre Ergebnisse an, wobei eine Abhängigkeit von $v_{\text{crit}} \sim x^{-1,6}$ festgestellt wurde. Frühere Studien (Wall et al., 1990, Wang und John, 1988a, D'Ottavio und Goren, 1983, Esmen et al., 1978, Cheng und Yeh, 1979) fanden ebenfalls eine Abhängigkeit von $v_{\text{crit}} \sim x^{-1,6}$ für Partikel im un-

teren Mikrometerbereich. Die bestimmten kritischen Geschwindigkeiten sind allerdings mehrere Größenordnungen größer als die bestimmten Geschwindigkeiten von Arffman et al. (2015). Daraus schlossen Arffman et al. (2015), dass die kritische Geschwindigkeit von der Materialkombination Partikel/Substrat bestimmt wird. Die bestimmten Abhängigkeiten stimmen nicht mit den oben diskutierten Modellen überein. Arffman et al. (2015) vermuteten als mögliche Erklärung eine Größenabhängigkeit des Restitutionskoeffizienten oder eine größenabhängige Hamaker-Konstante.

Im Vergleich zur senkrechten Impaktion ist die Situation bei der schrägen Impaktion komplexer. Das Abspringverhalten wird hierbei auch von der tangentialen Geschwindigkeitskomponente, der Rotation, sowie der Reibung zwischen Partikel und Substrat beeinflusst. Eine Zusammenfassung von Brach et al. (2000) der experimentellen Arbeiten von Li et al. (1999), Wang und John (1988a), Broom (1979), Aylor und Ferrandino (1985) für Partikel im Mikrometergrößenbereich zeigt, dass die kritische Geschwindigkeit im Vergleich zur senkrechten Impaktion bei der schrägen Impaktion stark verringert ist, was auch Kuuluvainen et al. (2017) bis in den Größenbereich von 300nm feststellten. Durch die weiteren Einflussfaktoren werden zur Charakterisierung des Abspringverhaltens weitere Parameter neben dem normalen Restitutionskoeffizienten (e_n) benötigt. Die Dissipation von translatorischer tangentialer Energie wird nach Brach et al. (2000) und Wu et al. (2009) mit dem Impulsverhältnis (f) charakterisiert. Das Impulsverhältnis beschreibt das Verhältnis der Geschwindigkeitsdifferenzen in tangentialer und normaler Richtung vor und nach der Impaktion. Die Energieumwandlungen bzw. -dissipationen hängen vom Bewegungszustand der Partikel während des Kontakts ab, wobei bei der schrägen Impaktion die Partikel über die Oberfläche rutschen oder rollen können. Der Bewegungszustand hängt vom Impaktionswinkel, von dem Reibungskoeffizienten sowie von den mechanischen Eigenschaften des Substrats und der Partikel ab. Nach Wu et al. (2009) kann der Winkel ($\theta_{r,r}$), der den Übergang vom Rutschen zum Rollen markiert, mit den Gleichungen 2.56 und 2.57 berechnet werden. Ein Winkel von $\theta_{r,r}=90^\circ$ würde einer senkrechten Impaktion entsprechen. Der Parameter κ ist das Verhältnis von tangentialer Kontaktsteifheit zu normaler Kontaktsteifheit. Hierbei ist G_i der Schubmodul des Partikels bzw. des Substrats. Hohe Reibungskoeffizienten (μ) führen aufgrund der erhöhten Reibungskraft dazu, dass die Partikel auch bei sehr schrägen Impaktionen über das Substrat rollen.

$$\tan(90^\circ - \theta_{r,r}) = \frac{7 \cdot \kappa - 1}{\kappa} \cdot \frac{(1 + e_n) \cdot \mu}{2} \quad (2.56)$$

$$\kappa = \frac{\frac{(1 - \nu_{\text{Partikel}})}{G_{\text{Partikel}}} + \frac{(1 - \nu_{\text{Substrat}})}{G_{\text{Substrat}}}}{\frac{(1 - \nu_{\text{Partikel}}/2)}{G_{\text{Partikel}}} + \frac{(1 - \nu_{\text{Substrat}}/2)}{G_{\text{Substrat}}}} \quad (2.57)$$

Im Rollregime steigt das Impulsverhältnis mit steigender Schräge an, da der Anteil der tangentialen kinetischen Energie an der Gesamtenergie zunimmt, der durch das Rollen des Partikels in Rotationsenergie umgewandelt wird. Im Rutschregime entspricht das

Impulsverhältnis dem Reibungskoeffizienten zwischen Partikel und Substrat. Durch die Umwandlung von tangentialer Energie in Rotationsenergie erreichen die Partikel hohe Rotationsgeschwindigkeiten, die zum Abspringen führen, selbst wenn die normale Komponente der Impaktionsgeschwindigkeit kleiner als die kritische Geschwindigkeit im senkrechten Fall ist (Brach et al., 2000). Konstandopoulus (2006) führte die verringerten kritischen Geschwindigkeiten zum einen auf eine verringerte Kontaktfläche beim Wirken einer tangentialen Kraft (Savkoor und Briggs, 1977) zurück. Zum anderen führt die wirkende tangentiale Kraft zum Bruch des Partikelkontakts mit dem Substrat, wenn die tangentiale kinetische Energie größer als die Adhäsionsenergie ist. Aus dem Verhältnis von tangentialer zum Bruch des Partikel-Substrat-Kontakts notwendiger kinetischer Energie zur Adhäsionsenergie leitete Konstandopoulus (2006) einen kritischen Impaktionswinkel θ_{cr} ab, unterhalb dessen kein Anhaften der Partikel mehr möglich ist (vgl. Gl.2.58).

$$\tan(90^\circ - \theta_{cr}) = \frac{\mu_*}{(32 \cdot \beta^3)^{1/2}} \cdot \sqrt{\frac{E_*}{G_*}} \quad (2.58)$$

Hierbei ist E_* und G_* der effektive Elastizitäts- und Schubmodul der Partikel-Substrat-Kombination. Da die Kontaktfläche nicht genau bekannt ist, wird der Faktor β verwendet, der den Kontaktradius im Moment des Bruchs des Partikel-Substrat-Kontaktes beschreibt $a = \beta \cdot a_0$. μ_* ist der effektiver Reibungskoeffizient (Konstandopoulus, 2006).

Aus den diskutierten Untersuchungen geht hervor, dass die kritische Geschwindigkeit der Nanopartikel von den mechanischen Eigenschaften der Partikel sowie der Materialkombination Partikel/Substrat abhängt. Schräge Auftreffwinkel verringern die kritische Geschwindigkeit aufgrund der zusätzlichen tangentialen Geschwindigkeitskomponente.

Agglomerate

Während das Abspringverhalten von Einzelpartikel bereits umfassend untersucht ist, gibt es für Nanopartikel-Agglomerate bisher nur wenige Untersuchungen. Neben den Energiedissipationen, die bereits für das Abspringen von Einzelpartikeln diskutiert wurden, können Agglomerate während der Impaktion auch fragmentieren, wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, oder umstrukturieren. Diese zusätzlichen Energiedissipationen können zu einer Reduzierung des Abspringens von Agglomeraten führen. Ihalainen et al. (2014b) zeigten in ihren Untersuchungen, dass der Anteil der abspringenden Agglomerate von der Fragmentierung, also von der mechanischen Stabilität, beeinflusst wird, während kein signifikanter Einfluss des Substratmaterials festgestellt wurde. Wie bei den Einzelpartikeln hängt auch die kritische Geschwindigkeit von Agglomeraten von der Adhäsionsenergie ab. Ihalainen et al. (2014b) beschreiben die Adhäsionsenergie als Summe der Adhäsionsenergien der einzelnen Primärpartikel, die in Kontakt mit dem Substrat sind ($E_{Ad,Aggl} = N_{PP,Kontakt} \cdot E_{Ad,PP}$, vgl. Abb.2.8). Allerdings

gaben Ihalainen et al. (2014b) keine Korrelation zwischen der Anzahl der Primärpartikel in Kontakt mit dem Substrat ($N_{PP,Kontakt}$) und der Agglomeratgröße oder Struktur an. Die Anzahl der Primärpartikel in Kontakt mit dem Substrat ist proportional zur Anzahl der Primärpartikel, die sich in der äußeren Schale der Agglomerate befinden. Diese ist wiederum von der Struktur der Agglomerate, also der fraktalen Dimension und dem fraktalen Vorfaktor (A_{frac}), abhängig. Durch eventuell auftretende Umstrukturierung der Agglomerate kann sich die Anzahl der Primärpartikel in Kontakt mit dem Substrat während der Impaktion ändern (vgl. Abb.2.8). Die Einsatzgeschwindigkeit für die Umstrukturierung hängt von der mechanischen Stabilität der Agglomerate ab, die wiederum von den interpartikulären Haftkräften und der Koordinationszahl der Primärpartikel bestimmt wird. Daraus resultiert, dass die kritische Geschwindigkeit von Agglomeraten auch von der Struktur und den mechanischen Eigenschaften der Agglomerate bestimmt wird. Um diese Effekte zu berücksichtigen, haben Gensch und Weber (2017a) aufbauend auf Gleichung 2.49 eine Formel für die kritische Geschwindigkeit von Agglomeraten abgeleitet, wobei die Masse der Agglomerate mit dem fraktalen Gesetz beschrieben wird (vgl. Gl.2.59).

$$v_{cr,Aggl}^2 = \frac{2 \cdot E_{Ad,Aggl}}{m_{Aggl}} \cdot \frac{1 - e^2}{e^2} \quad \text{mit} \quad m_{Aggl} = \frac{\pi \cdot \rho_{PP}}{6} \cdot x_{PP}^3 \cdot A_{frac} \cdot \left(\frac{x_m}{x_{PP}} \right)^{D_f}$$

$$v_{crit}^2 = \frac{12 \cdot E_{Ad,Aggl}}{\pi \cdot A_{frac} \cdot \rho_{PP}} \cdot x_{PP}^{D_f-3} \cdot x_m^{-D_f} \cdot \frac{1 - e^2}{e^2} \quad (2.59)$$

Die Energiedissipation wird - wie bei den Einzelpartikeln - durch den Restitutionskoeffizienten berücksichtigt. Die Adhäsionsenergie der Agglomerate ist aufgrund der fraktalen Struktur nicht bekannt, da die Anzahl der Primärpartikel in Kontakt mit dem Substrat nicht bestimmt werden konnte. Gensch und Weber (2017a) nahmen an, dass das Verhältnis der Adhäsionsenergie eines fraktalen Agglomerates mit dem Mobilitätsdurchmesser x_m zur Adhäsionsenergie eines sphärischen Partikels mit dem Mobilitätsdurchmesser x_m um den Faktor ξ erhöht oder verringert ist (vgl. Gl.2.60). Da ξ von der Anzahl der Primärpartikel in Kontakt mit der Oberfläche abhängt, ist er eine Funktion der fraktalen Dimension und des fraktalen Vorfaktors. In erster Näherung wurde dabei angenommen, dass ξ unabhängig von der Partikelgröße ist. Für den Fall, dass sich die Agglomerate während der Impaktion umstrukturieren, ist ξ auch eine Funktion der Impaktionsgeschwindigkeit.

$$\xi = \frac{E_{Ad,Aggl}(x_m)}{E_{Ad,Partikel}(x_m)} \quad (2.60)$$

Mit der Annahme, dass ξ und e konstant sind, resultiert aus Gleichung 2.60 folgende Abhängigkeit der kritischen Geschwindigkeit vom Mobilitätsdurchmesser fraktaler Agglomerate.

$$v_{crit}^2 \sim x_m^{\delta-D_f} \quad (2.61)$$

δ ist vom verwendeten Haftkraftmodell abhängig und beträgt $\delta=4/3$ für die JKR-Theorie und $\delta=1$ für das Hamaker-Modell. Für Agglomerate mit einer fraktalen Dimension $D_f=3$ ergibt sich, wie für die Einzelpartikel, eine umgekehrte Proportionalität von der Partikelgröße.

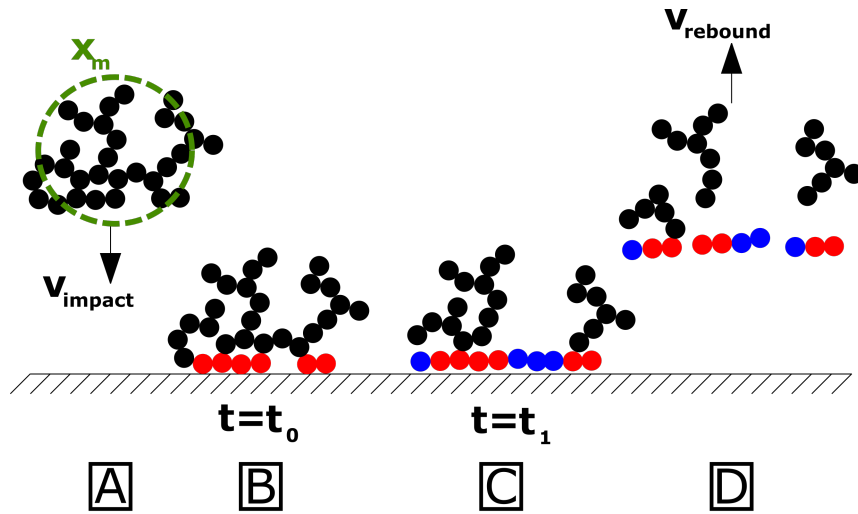


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Agglomeratabspringens mit möglicher Umstrukturierung und Fragmentierung, A) Näherungsphase des Agglomerats; B) Auftreffen des Agglomerats auf das Substrat mit (rot): Primärpartikel in Kontakt mit dem Substrat; C) Umstrukturierung des Agglomerats, wodurch mehr Primärpartikel in Kontakt mit dem Substrat kommen (blau); D) Abspringen und Fragmentierung des Agglomerats

3 Experimenteller Aufbau und Methoden

Für die Untersuchung der Dispergierung von Nanopartikel-Agglomeraten in Scher- und turbulenten Strömungen sowie bei der Impaktion wurden unterschiedliche Experimente - wie im Folgenden beschrieben - durchgeführt. Neben der Belastungsart war auch der Einfluss der Agglomeratstruktur auf die Dispergierung Bestandteil der Untersuchungen. Die Herstellung der Agglomerate erfolgte in verschiedenen Synthesen, um die gewünschten Strukturen und die Primärpartikelmaterialien zu realisieren. Die Experimente wurden mit metallischen und metalloxidischen Nanopartikeln durchgeführt. Die metallischen Nanopartikel wurden hierbei mittels Funkenerosion hergestellt. Durch anschließende Agglomeration aufgrund von Diffusion bildeten sich offen-strukturierte Agglomerate ($D_f < 2$). Eine Restrukturierung zu dichteren Agglomeraten ($D_f > 2$) fand durch eine thermische Behandlung statt. Für die Herstellung der metalloxidischen Nanopartikel wurde eine Chemical Vapour Synthesis (CVS) verwendet. Auch hier entstanden aufgrund von Diffusion und hoher Primärpartikelkonzentrationen offen-strukturierte Agglomerate ($D_f < 2$). Die Herstellung sphärischer metalloxidischer Agglomerate erfolgte in einem Sprühtrocknungsprozess. Nach der Synthese wurden die Agglomerate in einem Differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) entsprechend ihrer elektrischen Mobilität größenklassiert. Hierbei kamen verschiedene DMAs zum Einsatz, die auf die jeweiligen Größenbereiche kalibriert waren. Die Größenklassierung im Bereich bis 116nm fand in einem radialen DMA (Zhang et al., 1995) mit einem Durchmesser von 190mm statt. Agglomerate und Partikel mit Größen zwischen 116nm und 250nm wurden in einem zylindrischen DMA (Knutson und Whitby, 1975), der in diesem Bereich kalibriert war, klassiert. Für die größere Agglomerate wurde ein radialer DMA mit einem Durchmesser von 563mm verwendet. Um die elektrische Mobilität mit der Agglomeratgröße zu korrelieren, muss die Ladungsverteilung der Agglomerate bekannt sein. Dafür wurden die Partikel in einem bipolaren Diffusionsauflader (radioaktive Quelle oder Röntgenstrahler) entsprechend der Boltzmann-Ladungsverteilung aufgeladen. Die Größen- und Strukturanalyse der Agglomerate, nach der Beanspruchung in den einzelnen Versuchsaufbauten, erfolgte durch die Bestimmung der Größe in einem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, Fa. Grimm) oder mittels Transelektronenmikroskopie.

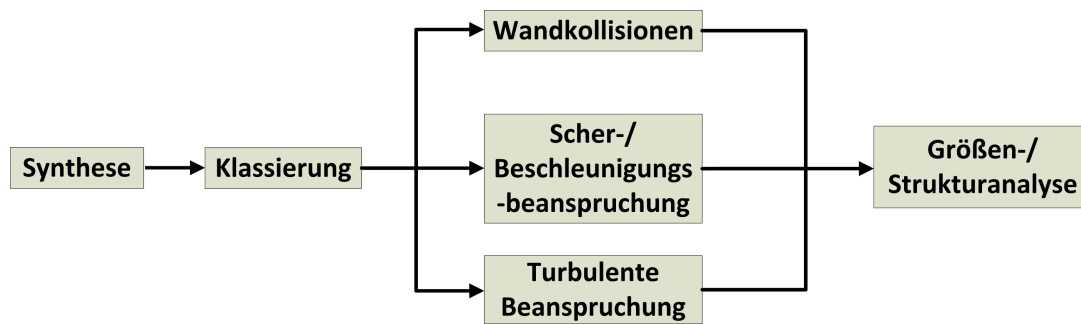


Abbildung 3.1: Allgemeines Fließbild der verwendeten Versuchsaufbauten

3.1 Partikelsynthesen

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Synthesen zur Herstellung der untersuchten Agglomerate und Strukturen beschrieben. Die verwendeten Partikel und Agglomerate sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

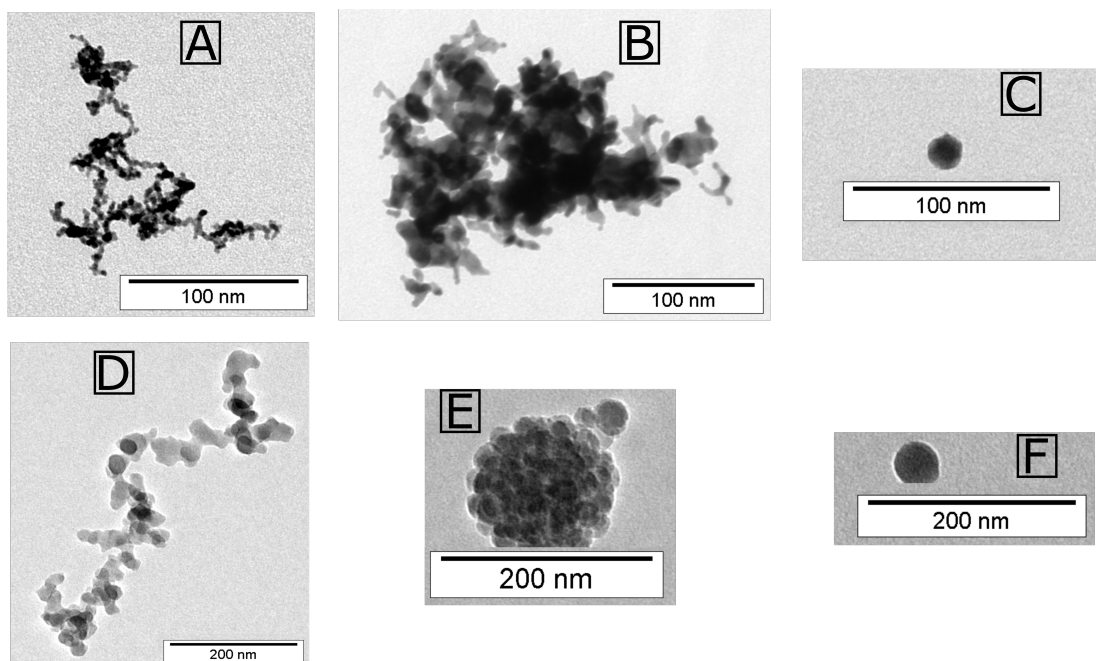


Abbildung 3.2: TEM-Aufnahmen der verwendeten Agglomerat- und Partikelformen
A) Agglomerat aus Pt-Primärpartikeln mit $D_f=1,8$; B) Agglomerat aus Pt-Primärpartikeln mit $D_f=2,3$; C) Pt-Einzelpartikel; D) Agglomerat aus SiO₂-Primärpartikeln mit $D_f=1,6$; E) Agglomerat aus SiO₂-Primärpartikeln mit $D_f=3$; F) SiO₂-Einzelpartikel

3.1.1 Metallische Nanopartikel-Agglomerate

Die metallischen Partikel wurden in einem Funkengenerator mit zwei gegenüberliegenden, zylindrischen Stabelektroden, die parallel zu einem Kondensator mit einer Kapazität von ca. 50 μF angeordnet waren, hergestellt (vgl. Abb.3.3). Erreicht die anliegende Spannung die Überschlagsspannung (U_{Br}) zwischen den Elektroden, kommt es zur Entladung der im Kondensator gespeicherten Energie ($E=1/2 \cdot C \cdot U_{Br}^2$). Dabei wird

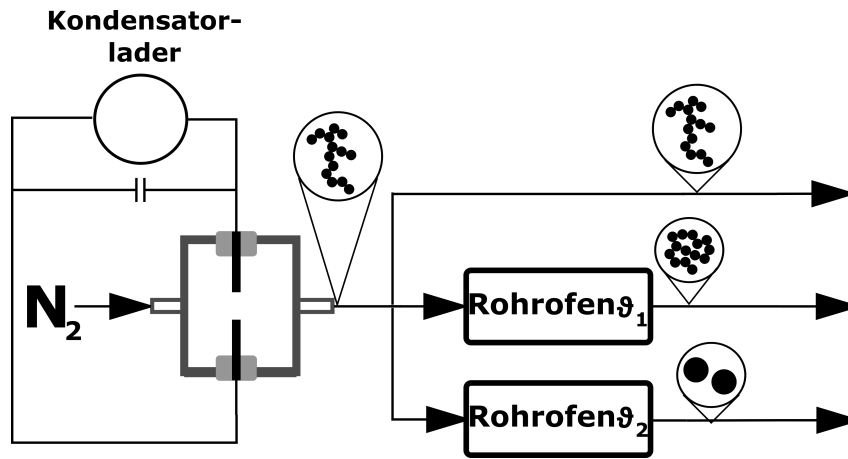


Abbildung 3.3: Schematisches Fließbild der Partikelsynthese für metallische Nanopartikel-Agglomerate

Tabelle 3.1: Verwendete Agglomeratstrukturen aus Pt-Primärpartikeln mit den verwendeten Syntheseparametern

	offen-strukturierte Agglomerate	umstrukturierte Agglomerate 1	umstrukturierte Agglomerate 2
Primärpartikelgröße [nm]	7	7	7
Ofentemperatur [°C]	-	350	500
Ofenverweilzeit [s]	-	0,7	0,7
fraktale Dimension	1,8	2,3	2,6

Elektrodenmaterial in ein Inertgas (hier Stickstoff) verdampft, das den Funkengenerator durchströmt. Durch konvektive Kühlung entstanden hohe Übersättigungen, die zu homogener Nukleation führten, an die sich Kondensationswachstum anschloß. Anschließend agglomerieren die Partikel aufgrund diffusiver Bewegung zu Agglomeraten mit einer fraktalen Dimension von $D_f=1,8$. Die Partikelkonzentration und -größe hängen vom Inertgasvolumenstrom, der Verdampfungsenthalpie des Elektrodenmaterials Platin und der elektrischen Energie des Überschlags ab. Die Herstellung von metallischen Nanopartikel-Agglomeraten mit höheren fraktalen Dimensionen erfolgte durch thermische Behandlung der offen-strukturierten Agglomerate in einem Rohrofen. Bevor das Versintern von metallischen Nanopartikel-Agglomeraten beginnt, findet eine Umstrukturierung bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes statt (Seipenbusch et al., 2003). Die gewählten Temperaturen und Verweilzeiten sowie die fraktalen Dimensionen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Für die Kalibrierung des schrägen Impaktors und den Vergleich mit den Agglomeraten wurden sphärische Einzelpartikel verwendet. Die Einzelpartikel wurden durch vollständiges Versintern der Agglomerate in einem Rohrofen bei einer Temperatur von 1200°C und einer Verweilzeit von $\tau_{\text{Einzelpartikel,Rohrofen}} \approx 3\text{s}$ erzeugt.

3.1.2 Metalloxische Nanopartikel-Agglomerate

Für die Herstellung von offen- und dicht-strukturierten Agglomeraten aus metalloxischen Nanopartikeln mussten zwei unterschiedliche Synthesen verwendet werden, da Agglomerate aus metalloxischen Primärpartikeln nicht umstrukturieren, bevor sie versintern (Sempéré et al., 1993). Für die Herstellung von offen-strukturierten Agglomeraten wurden die Primärpartikel in einer Chemical Vapour Synthesis (CVS) hergestellt. Anschließend agglomerierten die Primärpartikel in der Gasphase. Bei der CVS wird ein organischer Precursor verdampft, der in der Gasphase mit Sauerstoff reagiert. Als Precursor wurde Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet, das wahlweise in Stickstoff oder synthetischer Luft verdampfte und in einem Rohrofen mit Sauerstoff zu Siliziumdioxid (SiO_2) reagierte (Heel und Kasper, 2005). Der Syntheseprozess ist schematisch in Abbildung 3.4 gezeigt. Das TEOS verdampfte bei Raumtemperatur in einer Gaswaschflasche in das jeweilige Trägergas. Die Einstellung der TEOS-Konzentration in der Gasphase erfolgte durch das Mischungsverhältnis zwischen Trägergas und zusätzlichem Gas, das nach der Verdampfung dem Gasstrom zugegeben wurde. Wenn TEOS in synthetischer Luft verdampfte, diente Stickstoff als Verdünnungsgas. Bei Verwendung von Stickstoff als Trägergas wurde mit Luft verdünnt. Für die Synthese der Agglomerate betrug die TEOS-Konzentration $c_{\text{TEOS}}=16,66\text{g/m}^3$ und für die Einzelpartikel $c_{\text{TEOS}}=1\text{g/m}^3$ mit Verweilzeiten von $\tau_{\text{Agglomerat}}=2,4\text{s}$ und $\tau_{\text{Einzelpartikel}}=1,47\text{s}$. Die Agglomerate besaßen eine fraktale Dimension von $D_f=1,6$ und die Primärpartikel hatten eine Größe von $x=28\text{nm}$. Bei niedrigeren TEOS-Konzentrationen und Temperaturen entstanden einzelne sphärische Partikel im Größenbereich zwischen 10nm und 60nm. Die Herstellung von dichter-strukturierten Agglomeraten aus SiO_2 -Primärpartikeln erfolgte mit dem Sprühtrocknungsprozess von Zeng und Weber (2014). Hierbei wurde eine Suspension aus SiO_2 -Partikeln mit einem Zerstäuber versprüht. Die Suspension bestand aus einer Mischung von Köstrosol 2040AS (Chemiewerke Bad Köstritz), destilliertem Wasser und einer 15%-igen Salpetersäure. Die Salpetersäure diente zur Reduzierung der Partikeloberflächenladung und wurde kurz vor dem Versprühen hinzugegeben. Die verwendeten Köstrosol- und Wassermengen bemäßen sich an den gewünschten Agglomeratgrößen, wobei eine höhere Köstrosolkonzentration zu größeren Agglomeraten führt (vgl. Gl.3.1).

$$x_{\text{Aggl}} \approx x_{\text{Tropfen}} \cdot \left(C_{\text{Susp}} \cdot \frac{\rho_{\text{Susp}}}{\rho_p} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

Hierbei sind x_{Aggl} der Agglomeratdurchmesser, x_{Tropfen} der Tropfendurchmesser, C_{Susp} die Partikelkonzentration, ρ_{Susp} die Suspensionsdichte und ρ_p die Partikeldichte. Die Suspensionstropfen wurden mit dem Zerstäuber ATM220 von Topas erzeugt. Als Trägergas wurde Druckluft verwendet, die über eine kritische Düse im Zerstäuber ausströmte. Durch die Beschleunigung des Trägergases entstand ein Unterdruck, wodurch die Suspension aus dem Vorratsgefäß angesaugt wurde. Die Bildung der Tropfen fand

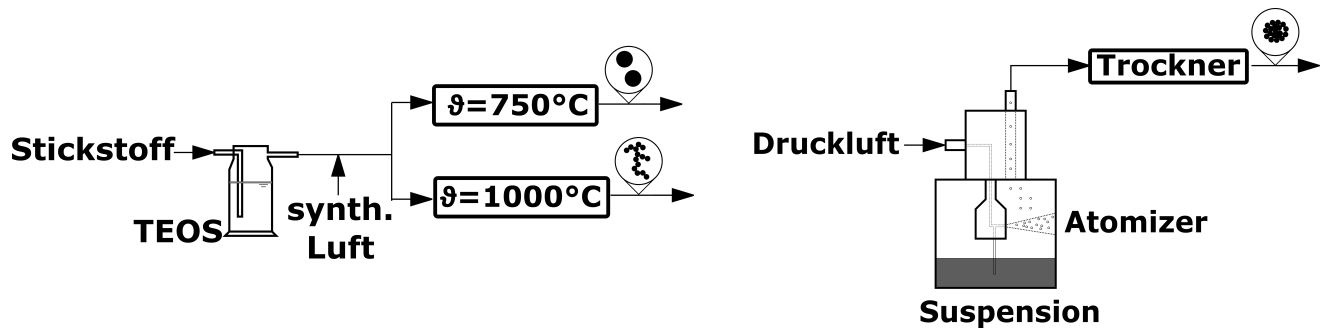


Abbildung 3.4: links: Schematisches Fließbild der Partikelsynthese für fraktale SiO₂ Agglomerate und Partikel; rechts: Schematische Darstellung des Sprühtrocknungsprozesses für sphärische Agglomerate

an der Mischungsstelle von Trägergas und Suspensionszuleitung direkt an der kritischen Düse statt. Die dabei entstehende Tropfengröße hing vom Vordruck des Trägergases und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab. Nach dem Zerstäuber wurde der Gasstrom durch einen Trockner mit Kieselgel als Trocknungsmittel geleitet. Beim Verdampfen der Flüssigkeit wurden durch die Oberflächenspannung sphärische Agglomerate erzeugt. Die Porosität kann durch die Zugabe von Tensiden - hier aber nicht verwendet - zur Suspension beeinflusst werden (Zeng und Weber, 2014). Die Porosität der sphärischen SiO₂-Agglomerate betrug $\varepsilon_{\text{sph,Aggl}}=0,33$, was nahezu der dichtesten Kugelpackung entspricht.

3.2 Scherbeanspruchung

Die mechanische Stabilität der Agglomerate in einer Scherströmung wurde in einer Ejektordüse untersucht, wie sie in Abbildung 3.5 links dargestellt ist. Hierbei wurde das Trägergas innen zugegeben und das Aerosol außen. Durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten entstand ein Unterdruck an der Stelle, an der die Treibluft und das Aerosol zusammengeführt wurden, wodurch Aerosol angesaugt wurde. Die höchste Beanspruchung trat in der Grenzschicht zwischen innerer Treibluftströmung und äußerer Aerosolströmung auf. In Abbildung 3.5 links ist ebenfalls das Geschwindigkeitsfeld einer CFD-Simulation beim höchsten Treibluftvolumenstrom gezeigt. Zusätzlich sind die Scherraten an drei exemplarischen Positionen dargestellt. Die höchsten Scherraten treten direkt am Ende des inneren Rohres auf. Mit zunehmender Entfernung vom Ende des Treibluftzugaberohrs nimmt die Scherrate in der Grenzschicht durch die Angleichung der beiden Geschwindigkeiten ab. Für die Ermittlung der von den Agglomeraten erfahrenen Beanspruchungen wurden die Strömungsfelder unter Verwendung einer 3D-Simulation der Ejektordüse der entsprechenden Treibluftvolumenströme in OpenFOAM berechnet. Als Solver diente ein kompressibler SIMPLE Algorithmus mit dem $k-\epsilon$ Turbulenzmodell. Als Randbedingungen wurden der Treibluftvolumenstrom, der Druck am Ausgang des Scherumstrukturiers ($p_{\text{aus}}=1\text{bar}$) und der Gesamtdruck am Aerosoleinlass ($p_{\text{gesamt}}=p_{\text{dynamisch}}+p_{\text{statisch}}$) von $p_{\text{gesamt}}=1\text{bar}$ vorge-

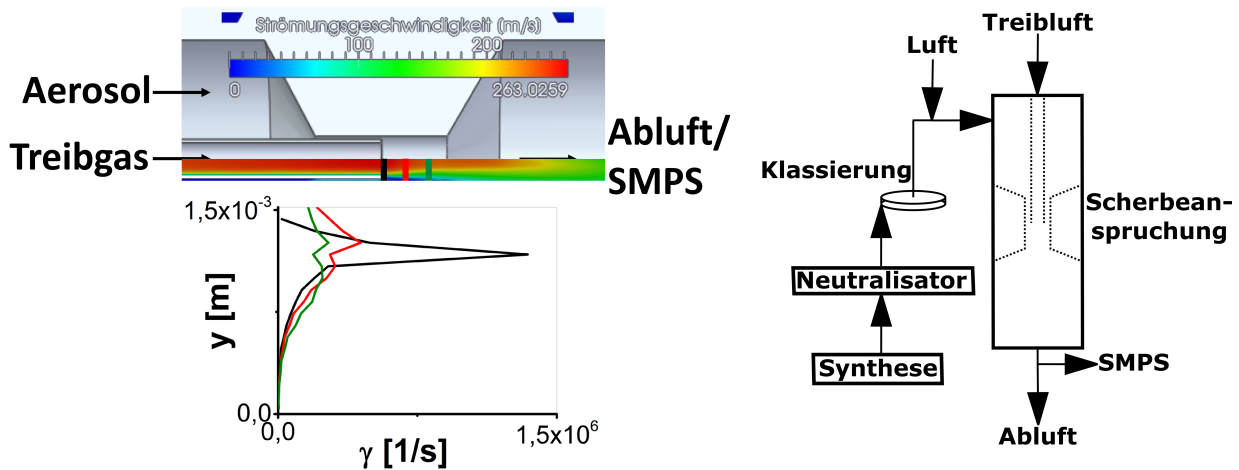


Abbildung 3.5: links: 3D-Zeichnung der verwendeten Ejektordüse sowie eine CFD-Simulation des Geschwindigkeitsfelds beim höchsten verwendeten Treibluftvolumenstrom mit exemplarischer Darstellung der Scherrate an drei Stellen. Die Linienfarbe im Diagramm korreliert mit der Stelle, an der die Scherrate in Abhängigkeit des Radius (y) bestimmt wurde; rechts: Schematische Fließbilddarstellung des verwendeten Versuchsaufbaus

geben. Da der experimentelle Gesamtdruck dem jeweiligen Luftdruck entsprach, welcher nicht bestimmt wurde, wurden die Treibluftvolumenströme soweit variiert, bis die Abweichung der Aerosolvolumenströme zwischen Experiment und Simulation unter 20% lag. Nach der Berechnung des Strömungsfeldes wurden die Partikelbahnen berechnet. Dafür wurde ein selbstgeschriebener Solver verwendet, der nur Widerstandskraft und Trägheitskraft der Partikel berücksichtigt, wobei die für Nanopartikel notwendige Cunningham-Korrektur in der Widerstandskraft berücksichtigt wurde. Weiterhin wurden Wechselwirkungen der Partikel auf das Fluid und der Partikel untereinander nicht berücksichtigt (one-way-coupling), was bei den vorhandenen geringen Agglomeratkonzentrationen angemessen ist. Aus den berechneten Partikelbahnen wurden die von den Agglomeraten maximalen erfahrenen Scherraten ermittelt (vgl. Tab.3.2).

Die Menge des angesaugten Aerosols hing von der eingesetzten Treibluft ab. Mit steigendem Treibluftvolumenstrom stieg auch der Aerosolvolumenstrom. Die verwendeten Treibluftvolumenströme sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Da der eingesetzte Klassierer mit einem konstanten Aerosolstrom von 11/min arbeitete, die verwendeten Treibluftvolumenströme aber einen höheren Ansaugvolumenstrom zur Folge hatten, wurde zwischen Klassierer und Umstrukturierer zusätzliche Luft hinzugegeben, um den Aerosolstrom durch den Klassierer konstant zu halten (vgl. Abb.3.5 rechts). Dabei wurde der Aerosolstrom durch den Klassierer gemessen und der zusätzliche Luftstrom dem entsprechend angepasst. Die klassierten Agglomerate wurden nach der Beanspruchung mit einem SMPS hinsichtlich ihrer Größe charakterisiert. Das innere Rohr des

Scherumstrukturierers besaß einen Durchmesser von $D_{\text{Scher},i}=3\text{mm}$, wobei die Wandstärke $0,3\text{mm}$ betrug. Der Durchmesser der Mischzone betrug $D_{\text{Scher,Misch}}=4\text{mm}$, woraus sich eine Spaltbreite in der Aerosolzuführung von $0,4\text{mm}$ ergab. Nach der Mischzone erweiterte sich der Strömungsquerschnitt konisch, um die Turbulenz möglichst gering zu halten.

Tabelle 3.2: Experimentelle Volumenströme sowie die numerisch ermittelten Aerosolströme und die daraus resultierenden maximalen Scherraten; *Diese Werte wurden von den vorhandenen Messwerten extrapoliert

Treibluft- volumenstrom [m ³ /h]	Aerosol- volumenstrom (experimentell) [l/min]	Aerosol- volumenstrom (Simulation) [l/min] (Abweichung[%])	max. Scherrate [1/s]
1,0	1,0	1,18(18%)	$1,3 \cdot 10^5$
1,3	2,0	1,74(13%)	$1,9 \cdot 10^5$
1,6	2,6	2,32(11%)	$2,1 \cdot 10^5$
1,9	3,3	3,5(5,9%)	$3,3 \cdot 10^5$
2,2	3,4*	3,53(4,6%)	$4,1 \cdot 10^5$
2,2	4,0*	4,16(3,8%)	$6,8 \cdot 10^5$

3.3 Turbulente Beanspruchung

Die experimentellen Untersuchungen zur turbulenten Beanspruchung erfolgten in einem Rohr mit turbulenter Rohrströmung und anschließendem turbulenten Freistrahle, wobei sich der verwendete Aufbau an dem von Ammar et al. (2012) orientierte. Im Wesentlichen bestand der Beanspruchungsapparat aus einem Rohr, in das ein Treibluftstrom zugegeben wurde. Nach dem Einlass verzögerte sich das Rohr auf den für die gewünschte Turbulenz notwendigen Durchmesser. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Ammar et al. (2012) wurde das Aerosol nicht mit der Treibluft in einer Kammer vorgemischt, sondern am Ende der Verzögerung direkt in die turbulente Strömung gegeben (vgl. Abb. 3.6). Am Ende des Rohres schloss sich eine abrupte Durchmesservergrößerung an, um einen turbulenten Freistrahle zu erzeugen. Wie bei Ammar et al. (2012) traten auch hier die höchsten Scherraten im Freistrahle auf (vgl. Abb.3.6). Eine Erhöhung des Treibluftvolumenstroms führte hierbei zu einer höheren turbulenten Scherrate. Experimentell wurde jeweils die Agglomeratgröße in Abhängigkeit des Treibluftvolumenstroms, also der turbulenten Scherrate, gemessen. Wie bei der Scherbeanspruchung dienten CFD-Simulationen für die Ermittlung der wirkenden Belastung. Eine Überprüfung der numerisch berechneten Strömungsfelder fand durch den Vergleich des experimentell und numerisch bestimmten Druckverlusts entlang des turbulenten Rohres statt (vgl. Abb.3.7). Aus den CFD-Simulationen geht hervor, dass die höchsten Scherraten jeweils im Bereich der Abrisskanten am Rohrende auf-

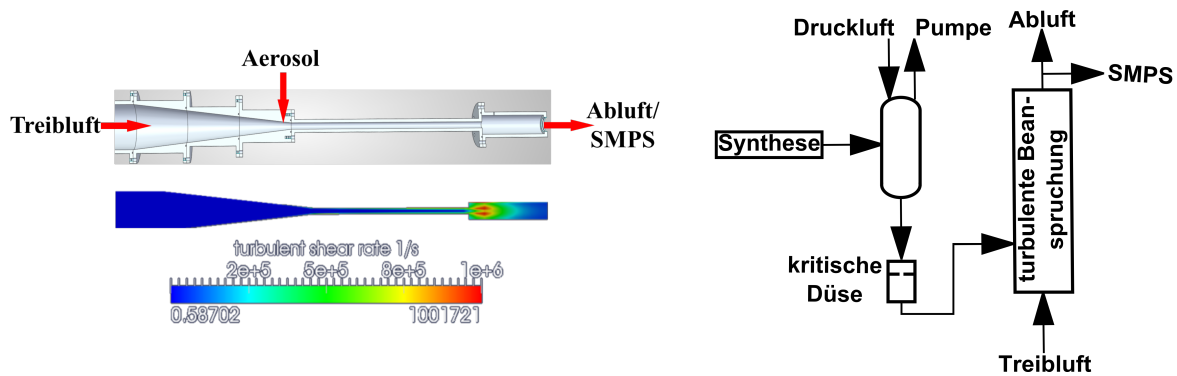


Abbildung 3.6: links: 3D-Zeichnung des verwendeten turbulenten Rohres mit den aus CFD – Simulationen ermittelten turbulenten Scherraten beim höchsten Treibluftvolumenstrom; rechts: Schematische Fließbilddarstellung des verwendeten Versuchsaufbaus

traten und die Belastung dadurch nicht homogen über den Querschnitt wirkte. Durch den erhöhten Transport der Agglomerate in radialer Richtung aufgrund der turbulenten Wirbel kann davon ausgegangen werden, dass ein Großteil der Agglomerate im Bereich der höchsten turbulenten Scherraten beansprucht wurde. Die für die turbulenten Scherraten notwendigen hohen Strömungsgeschwindigkeiten hatten einen Druckverlust im Rohr zur Folge (vgl. Abb.3.7), wodurch die Treibluft bei einem Vor-
druck von $>1,5 \text{ bar}_{\text{absolut}}$ zugegeben werden musste. Da die verwendeten Synthesen nur bei einem Absolutdruck von 1bar betrieben werden konnten, wurde der Versuchsaufbau um einen Sammel-tank ergänzt. Die Einstellung der Agglomeratgröße erfolgte in einem Verweilzeitrohr, welches sich zwischen der Synthese und dem Tank befand. Die Durchströmung des Sammel-tanks fand solange statt, bis sich eine Sättigung einstellte. Im Anschluss wurde der Tank mit Druckluft befüllt, bis ein Absolutdruck von 4bar erreicht war. Für die Einstellung des ausströmenden Aerosolvolumenstrom diente eine kritische Düse. Die Menge des ausströmenden Aerosols wurde an den Treibluftvolumenstrom angepasst, um messbare Konzentrationen zu gewährleisten. Nach jeder Beanspruchungssequenz, die ca. 20min dauerte, wurde der Sammel-tank neu befüllt. Für Treibluftvolumenströme von $20 \text{ m}^3/\text{h}$ bis $45 \text{ m}^3/\text{h}$ betrug der Durchmesser der kritischen Düse 0,7mm, wohingegen für die geringeren Volumenströme (siehe Tab.3.3) eine kritische Düse mit einem Durchmesser von 0,3mm verwendet wurde. In der kritischen Düse fand keine Fragmentierung statt, was mit Messungen ohne Treibluft überprüft wurde. Weiterhin änderte sich die Größenverteilung im Tank nicht, was mit Messungen der Agglomeratgrößenverteilungen nach verschiedenen Verweilzeiten (vgl. Abb.3.7) bestätigt wurde. Das turbulente Rohr hatte eine Länge von $L=600 \text{ mm}$. Die Probenahme für die SMPS-Analyse befand sich 15cm hinter der Durchmesser-aufweitung, wobei die Absaugung des Teilstroms am Randbereich erfolgte. Aufgrund der geringen Stokes-Zahl der verwendeten Nanopartikel-Agglomerate musste keine isokinetische Probenahme erfolgen. Weiterhin war durch die Turbulenz der Strömung und der hohen Diffusion der Agglomerate gewährleistet, dass Agglomerate aus unterschiedlichen Beanspruchungsbereichen gut durchmischt waren und somit der abge-

Tabelle 3.3: Verwendete Volumenströme und die zugehörigen maximalen Energiedissipationsraten sowie die daraus resultierenden turbulenten Scherraten

Treibluftvolumenstrom [m _N ³ /h]	$\varepsilon_{\text{turb,max}}$ [m ² /s ³]	$\dot{\gamma}_{\text{turb}}$ [1/s]
45	$3,51 \cdot 10^7$	$1,51 \cdot 10^6$
35	$1,15 \cdot 10^7$	$8,65 \cdot 10^5$
25	$3,77 \cdot 10^6$	$4,96 \cdot 10^5$
20	$1,33 \cdot 10^6$	$2,95 \cdot 10^5$
6,0	$4,11 \cdot 10^4$	$5,18 \cdot 10^4$
4,5	$2,40 \cdot 10^4$	$3,95 \cdot 10^4$
3,0	$1,12 \cdot 10^4$	$2,70 \cdot 10^4$
1,5	$2,94 \cdot 10^3$	$1,39 \cdot 10^4$

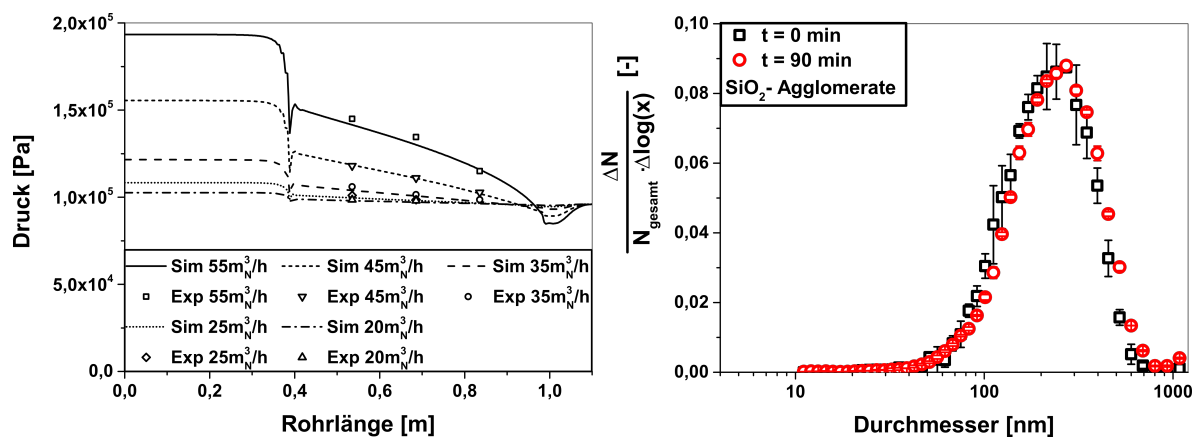


Abbildung 3.7: links: Gemessener Druckverlust über das turbulente Rohr mit einer Länge von $L = 600\text{mm}$ im Vergleich mit den numerisch berechneten; rechts: Partikelgrößenverteilung von SiO_2 -Agglomeraten mit verschiedenen Verweilzeiten im Sammel-tank

saugte Aerosolstrom repräsentativ war.

3.4 Beanspruchung bei Wandkollisionen

Die Agglomeratfragmentierung und das Abspringen während senkrechter und schräger Impaktion wurden in einem Niederdruckimpaktor untersucht. In einem Impaktor werden die Agglomerate abhängig von ihrem Verhältnis von Widerstandskraft zu Trägheitskraft abgeschieden. In Abbildung 3.8 rechts ist das Strömungsfeld in einem Impaktor gezeigt (übernommen aus Rennecke und Weber (2013b)). Das Aerosol wird durch eine Beschleunigungsdüse geleitet und der entstehende Freistrahл strömt gegen eine Platte (Impaktionsplatte), die im normalen Fall senkrecht zur Strömungsrichtung der Düse steht. An der Platte wird das Gas um 90° umgelenkt. Die Agglomerate, deren Trägheit im Verhältnis zur Widerstandskraft zu groß ist, um der Gasströmung zu folgen, impaktieren auf der Impaktionsplatte (Hinds, 1999). Das Verhältnis von Widerstandskraft zur Trägheit der Partikel wird mit der Stokes-Zahl (Stk) beschrieben,

die mit folgender Gleichung 3.2 berechnet werden kann (Hinds, 1999):

$$Stk = \frac{\rho_P \cdot x^2 \cdot u_{Gas} \cdot C_c}{9 \cdot \eta_{fl} \cdot D_D} \quad (3.2)$$

Hierbei ist ρ_P die Partikel- bzw. die Agglomeratdichte, x die Partikel-/Agglomeratgröße, u_{Gas} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit am Düsenausgang, η_{fl} die dynamische Viskosität des Gases, D_D der Durchmesser der Beschleunigungsdüse und C_c die Cunningham-Korrektur. Die Cunningham-Korrektur berücksichtigt die verminderte Reibung von Partikeln/Agglomeraten, die kleiner als die mittlere freie Weglänge (λ) sind (Hinds, 1999). Die Berechnung erfolgt mit Gleichung 3.3.

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{x} \cdot \left[2,34 + 1,05 \cdot \exp\left(-0,39 \cdot \frac{x}{\lambda}\right) \right] \quad (3.3)$$

Für die Abscheidung von Partikeln/Agglomerate im submikronen Bereich muss die Widerstandskraft der Partikel reduziert werden. Die Trägheit dieser Partikel ist so gering, dass selbst bei sehr hohen Gasgeschwindigkeiten keine Impaktion auf der Impaktionsplatte erfolgt. Eine Reduzierung der Widerstandskraft kann durch eine Erhöhung der mittleren freien Weglänge erreicht werden. Die mittlere freie Weglänge von Gasen nimmt bei einer Reduzierung des Druckes zu. Nach de la Mora et al. (1990) kann die Stk-Zahl für einen Niederdruckimpaktor mit Gleichung 3.4 berechnet werden. Hierbei wurden bereits Zahlenwerte für die Cunningham-Korrektur für den Fall von $x \ll \lambda$ eingesetzt. \dot{m}_{gas} bezeichnet den Gasmassenstrom und p_{Imp} den Impaktionsdruck.

$$Stk = 0,178 \cdot \frac{\rho_P \cdot x \cdot \dot{m}_{Gas} \cdot c_0^3}{p_{Imp}^2 \cdot D_D^3} \quad (3.4) \quad Stk_{50} = C \cdot \frac{x \cdot \rho_P}{p_{50}^2 \cdot D_D^3} = konst \quad (3.5)$$

Mit steigender Stk-Zahl nimmt die Abscheidung im Impaktor zu. Der charakteristische Wert eines Impaktors ist die Stk-Zahl, bei der 50% der Partikel abgeschieden werden, die als Stk_{50} -Zahl bezeichnet wird. Für eine feste Impaktorgeometrie und einen konstanten Gasmassenstrom in den Impaktor kann die Stk_{50} mit Formel 3.5 berechnet werden. In der Konstanten C sind alle geometrischen sowie Stoffwerte des verwendeten Trärgases berücksichtigt. p_{50} ist der Impaktordruck bei dem 50% der Partikel abgeschieden werden.

Um die Belastung bei der Impaktion zu variieren, wurde die Impaktionsgeschwindigkeit, mit der die Agglomerate mit der Impaktionsplatte kollidierten, verändert. Bei einem konstanten Gasmassenstrom in den Impaktor hängt die Impaktionsgeschwindigkeit vom Druck im Impaktor ab. Die Berechnung der Impaktionsgeschwindigkeit erfolgte mit dem semi-empirischen Modell von Rennecke und Weber (2013b), welches nachfolgend erläutert wird. Mit diesem Modell ist es möglich, die Impaktionsgeschwindigkeit aus den gemessenen Trennkurven, den geometrischen Abmessungen

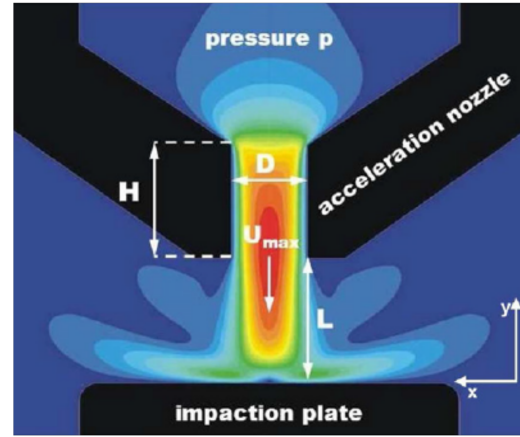
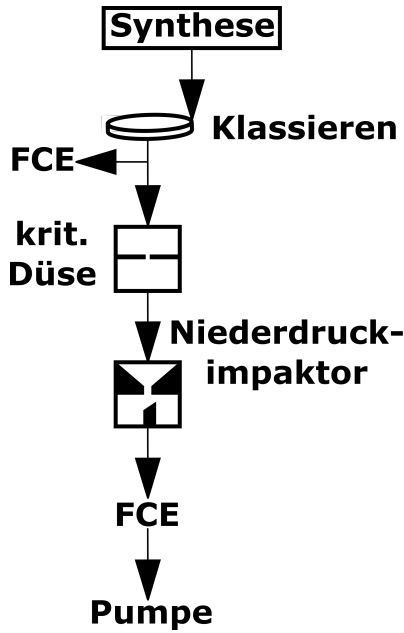


Abbildung 3.8: links: Schematische Fließbilddarstellung des verwendeten Versuchsaufbaus; rechts: CFD-Simulation des Strömungsfeldes im Niederdruckimpaktor bei senkrechter Impaktion, mit den geometrischen Abmessungen D: Düsensdurchmesser, H: Düsenlänge, L: Abstand zwischen Düsenaustritt und Impaktionsplatte übernommen aus Rennecke und Weber (2013b)

des Impaktors sowie dem eingestellten Druck für eine feste Partikelgröße bei einem Impaktionswinkel von 90° zu berechnen. Nach Rennecke und Weber (2013b) berechnet sich die Impaktionsgeschwindigkeit (u_{Imp}) von Partikeln in einem Niederdruckimpaktor mit Gleichung 3.6.

$$u_{\text{Imp}} = \bar{u}_{\text{Imp}}(Stk^*, L/D_D) \cdot u_{\text{max,Gas}}(p, \dot{m}_{\text{Gas}}) \cdot \chi_{\text{lag}}(Stk^*, L/D_D, H/D_D) \quad (3.6)$$

Die Impaktionsgeschwindigkeit setzt sich aus der dimensionslosen Impaktionsgeschwindigkeit \bar{u}_{Imp} , der maximalen Gasgeschwindigkeit am Düsenende $u_{\text{max,Gas}}$ und dem Lag-Faktor χ_{lag} zusammen. Die dimensionslose Impaktionsgeschwindigkeit hängt von den Partikeleigenschaften und den geometrischen Abmessungen des Impaktors ab. Im Modell von Rennecke und Weber (2013b) wird die dimensionslose Impaktionsgeschwindigkeit mit Gleichung 3.7 bestimmt.

$$\bar{u}_{\text{Imp}} = \frac{-B_{\text{Imp}}}{Stk^* + A_{\text{Imp}}} + 1 \quad (3.7)$$

$$Stk^* = 2 \cdot Stk \quad (3.8)$$

Stk^* beträgt das doppelte der Stk -Zahl nach Gleichung 3.2 (vgl. Gl.3.8), da Rennecke und Weber (2013b) die Ableitung von Gleichung 3.6 auf die maximale Gasgeschwindigkeit bezogen. Die Stk^* beschreibt die aerodynamischen Eigenschaften der Partikel im Impaktor. A_{Imp} und B_{Imp} sind empirische Konstanten, die aus CFD-Simulationen ermittelt wurden und von den geometrischen Abmessungen des Impaktors abhängen

Tabelle 3.4: Empirische Parameter A_{Imp} und B_{Imp} in Abhängigkeit von L/D_D sowie Stk_0^* und Stk_{50}^* aus Rennecke und Weber (2013b)

L/D_D	A_{Imp}	B_{Imp}	Stk_0^*	Stk_{50}^*
1	0,181	0,505	0,324	0,474
2	0,328	0,692	0,364	0,585
3	0,581	1,012	0,431	0,693
5	1,616	2,215	0,599	0,943

(vgl. Tab.3.4). L/D_D ist das Verhältnis vom Abstand zwischen Düsenende und Impaktionsplatte (L) zum Düsendurchmesser (D_D) (vgl. Abb. 3.8 rechts). Die Stk_0^* -Zahl ist die Stk-Zahl, bei der die ersten Partikel auf der Impaktionsplatte abgeschieden werden. Mit steigendem L/D_D -Verhältnis müssen die Partikel höhere Stk_0^* -Zahlen und Stk_{50}^* -Zahlen besitzen, um zu impaktieren. Bei größerem Abstand der Impaktionsplatte vom Düsenende verringert sich die Gasgeschwindigkeit im Freistrahlaufgrund von eingetragenen Gas aus der unmittelbaren Umgebung. Dies führt ebenfalls zu einer Abnahme der Partikelgeschwindigkeit. Um dennoch eine Abscheidung zu erreichen, muss die Gasgeschwindigkeit am Düsenende erhöht werden, was zu einer höheren Stk^* -Zahl führt.

Die maximale Gasgeschwindigkeit wird vom Gasmassenstrom in den Impaktor und dem Impaktionsdruck sowie dem Düsendurchmesser bestimmt, wie aus Gleichung 3.9 hervorgeht. Der Gasmassenstrom ist das Produkt aus Gasdichte (ρ_{Gas}) und Volumenstrom (\dot{V}_{Gas}). Die Gasdichte kann mit dem idealen Gasgesetz beschrieben werden. In Gleichung 3.9 ist R_{Gas} die spezifische Gaskonstante des verwendeten Trägergases und T die Raumtemperatur.

$$u_{max,Gas} = 8 \cdot \frac{\dot{m}_{Gas}}{\rho_{Gas} \cdot \pi \cdot D_D^2} = 8 \cdot \frac{R_{Gas} \cdot T}{p_{Imp}} \cdot \frac{\dot{m}_{Gas}}{\pi \cdot D_D^2} \quad (3.9)$$

Der Lag-Faktor berücksichtigt die Trägheit der Partikel. Bei hoher Partikelträgheit reicht die Beschleunigungsstrecke in der Düse und im Freistrahlauf nicht aus, um die Partikel auf Gasgeschwindigkeit zu beschleunigen, wodurch die Impaktionsgeschwindigkeit bei hohen Partikelträgheiten wieder abnimmt.

$$\chi_{lag} = 1 - 0,6 \cdot \exp\left(-\frac{\bar{S}/\bar{S}_{99}}{0,21}\right) - 0,4 \cdot \exp\left(-\frac{\bar{S}/\bar{S}_{99}}{0,014}\right) \quad (3.10)$$

Der Lag-Faktor hängt vom Verhältnis des verfügbaren Beschleunigungsweges (\bar{S}) zum Beschleunigungsweg, den die Partikel benötigen, um die Gasgeschwindigkeit zu erreichen (\bar{S}_{99}), ab (vgl. Gl.3.11 und Gl.3.12). Der verfügbare Beschleunigungsweg ist eine Funktion der Düsenhalslänge (H), des Abstandes Düsenende-Platte (L) und des Düsendurchmessers (D_D).

$$\bar{S} = \frac{H+L}{D_D} - 0,5 \quad (3.11)$$

$$\bar{S}_{99} = 2 \cdot Stk^* \quad (3.12)$$

Mit dem Modell von Rennecke und Weber (2013b) ist es möglich, die Impaktionsgeschwindigkeit der Partikel/Agglomerate aus den geometrischen Abmessungen und den Trennkurven zu berechnen. Für die Berechnung der Stk^* -Zahl geben Rennecke und Weber (2013b) folgende vereinfachte Gleichung an.

$$Stk^* = Stk_{50}^* \cdot \frac{p_{50}^2}{p_{Imp}^2} \quad (3.13)$$

Mit steigender Stk^* -Zahl steigt die Impaktionsgeschwindigkeit aufgrund der höheren Trägheit im Vergleich zur Widerstandskraft an. Dadurch werden die Partikel in der Stauzone, die sich mittig vor der Impaktionsplatte ausbildet, nicht mehr so stark abgebremst. Allerdings nimmt die Impaktionsgeschwindigkeit bei sehr hohen Stk^* -Zahl wieder ab, was auf den oben beschriebenen Effekt der verlängerten benötigten Beschleunigungsstrecke zurückzuführen ist.

In dieser Arbeit wurde auch die schräge Impaktion untersucht. Die Experimente dafür wurden ebenfalls in einem Niederdruckimpaktor durchgeführt. Dafür wurde die Impaktionsplatte um einen bestimmten Winkel gegenüber der Strömungsrichtung geneigt (vgl. Abb.3.9). Dieser Winkel wird im folgenden als geometrischer Impaktionswinkel ($\theta_{\text{geometrisch}}$) bezeichnet, um ihn vom effektiven Impaktionswinkel (θ_{effektiv}) zu unterscheiden (vgl. Kap.4.3.1). Die Berechnung der Impaktionsgeschwindigkeit bei der schrägen Impaktion erfolgte durch eine Übertragung des Modells von Rennecke und Weber (2013b) auf die schräge Impaktion (Gensch und Weber, 2014). Aufgrund der schrägen Impaktionsplatte war der Abstand zwischen Düsenende und Impaktionsplatte (L) nicht bekannt, da der Abstand von der radialen Position abhängt, weshalb ein effektiver Abstand zwischen Düsenende und Mittelpunkt der Impaktionsplatte (L') definiert wurde. Die Bestimmung des effektiven Abstandes erfolgte durch die Kalibrierung des schrägen Impaktors durch die Impaktion von Partikeln mit bekannter Stk^* -Zahl. Aus den gemessenen Stk_{50}^* -Zahlen wurde der effektive Abstand (L') und die empirischen Parameter A und B durch Interpolation und Extrapolation mit den Werten in Tabelle 3.4 berechnet. Die Bestimmung des effektiven Impaktionswinkels erfolgte durch die numerische Berechnung der Partikeltrajektorien. Dafür wurden zunächst die Strömungsfelder in CFD-Simulationen berechnet. Die Berechnung der Partikeltrajektorien erfolgte im Anschluss mit dem selbstgeschriebenen Solver. Als Randbedingungen wurde der Druck im Impaktor und der Gasmassenstrom in den Impaktor vorgegeben.

Für die durchgeführten Experimente wurden die Aerosole nach der Klassierung in

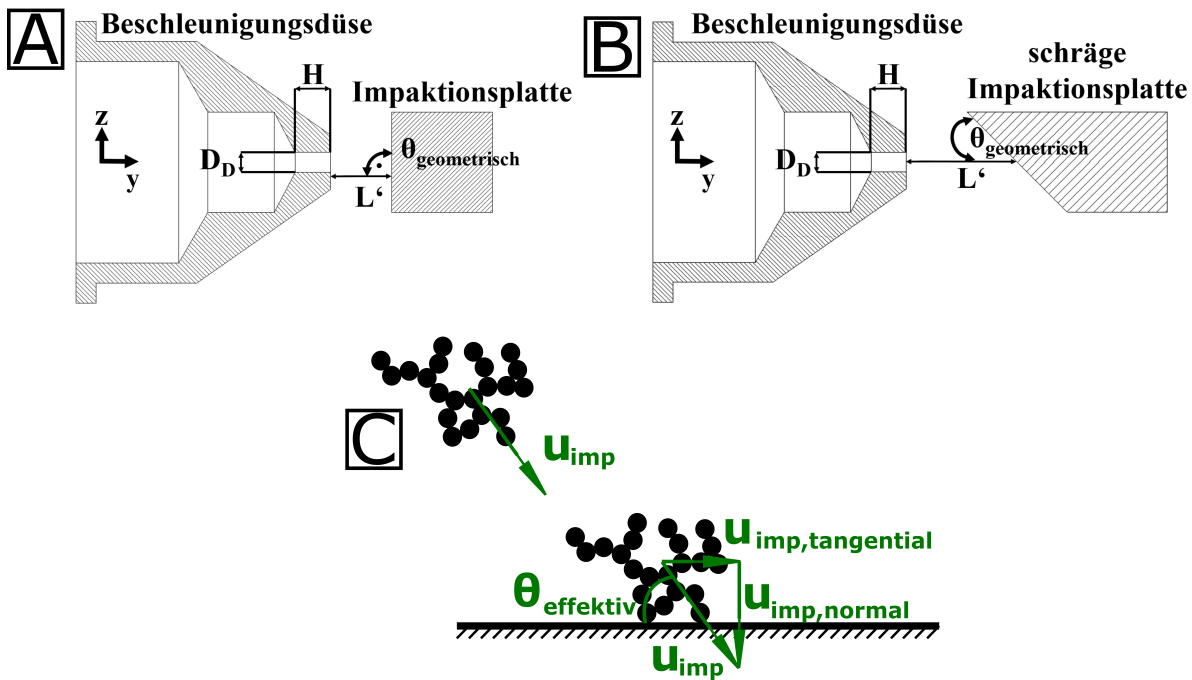


Abbildung 3.9: A) Schematische Zeichnung der verwendeten Impaktorgeometrie für einen geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}} = 90^\circ$; B) Schematische Zeichnung der verwendeten Impaktorgeometrie für einen geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}} = 45^\circ$; C) Schematische Darstellung der schrägen Impaktion eines Agglomerats mit θ_{effektiv} ; übernommen aus Gensch und Weber (2017b)

zwei Teilströme aufgeteilt (vgl. Abb.3.8 links). Ein Teilstrom wurde in ein Faraday Cup Elektrometer (FCE) geleitet, um die Anzahlkonzentration vor dem Niederdruckimpaktor zu messen. Der zweite Teilstrom wurde über eine kritische Düse in den Niederdruckimpaktor geleitet. Durch die kritische Düse blieb der Gasmassenstrom unabhängig vom dahinter herrschendem Druck konstant, solange das kritische Druckverhältnis nicht überschritten wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei kritische Düsen (Fa. Plano) mit unterschiedlichen Durchmessern von $200\mu\text{m}$ und $150\mu\text{m}$ benutzt. Der Aerosolstrom durch die kritische Düse hing nur vom Vordruck ab, der konstant bei atmosphärischen Druck gehalten wurde. Daraus ergab sich ein Volumenstrom von $0,267\text{l/min}$ für einen Durchmesser von $200\mu\text{m}$ und $0,18\text{l/min}$ für einen Durchmesser von $150\mu\text{m}$. Zwischen kritischer Düse und Niederdruckimpaktor befand sich ein Ausgleichsrohr, um laminare Einstrombedingungen in den Niederdruckimpaktor zu gewährleisten, die in den CFD-Simulationen als Randbedingung vorgegeben wurden. Hinter dem Niederdruckimpaktor befand sich ein zweites FCE, um die Konzentration nach der Impaktion zu messen. Experimentell wurde die Penetration in Abhängigkeit des Druckes im Impaktor für eine feste Partikel/Agglomeratgröße gemessen. Eine Berücksichtigung möglicher Diffusionsverluste im Ausgleichsrohr fand durch eine Normierung des FCE-Signals auf das Endsignal statt. Aus den gemessenen Trennkurven konnte der für die Impaktionsgeschwindigkeitsberechnung benötigte p_{50} -Wert bestimmt werden. Für die Untersuchung des Absprungsverhaltens von

Nanopartikeln/Agglomeraten wurde die von Rennecke und Weber (2013a) beschriebene Methode verwendet. Hierbei fand zunächst eine Messung der Trennkurve statt, bei der auf der Impaktionsplatte ein Vakuumfett aufgetragen war, sodass das Abspringen unterdrückt wurde. Direkt im Anschluss wurde eine Trennkurve gemessen, bei der das Abspringen erlaubt war. Dabei wurde auf der Impaktionsplatte das Substrat platziert, welches untersucht werden sollte. In dieser Arbeit wurde das Abspringen von einem Kupfer- und Glimmersubstrat untersucht. Aus dem Vergleich der Trennkurven mit unterdrücktem und erlaubtem Abspringen konnte die „Bounced Fraction“ ermittelt werden, aus der die Impaktionsgeschwindigkeit, ab der Abspringen einsetzt, bestimmt wurde. Diese Impaktionsgeschwindigkeit wird als kritische Geschwindigkeit bezeichnet (vgl. Kap.2.4.2).

Für die Bestimmung der Agglomeratfragmentierung während der Impaktion wurde ein TEM-Netz mittig auf der Impaktorplatte platziert. Die untersuchten Agglomerate wurden direkt auf das TEM-Netz impaktiert, wobei die Analyse anschließend im TEM erfolgte. Zunächst wurde der gewünschte Druck, der einer gewählten Impaktionsgeschwindigkeit entspricht, im Impaktor eingestellt. Danach wurden die klassierten Agglomerate impaktiert. Die Sammelzeit wurde entsprechend der Aerosolkonzentration gewählt, so dass die Belegung auf den TEM-Netz ausreichend für eine Bildauswertung war. Pro Messpunkt wurden ca. 200 Agglomerate/Fragmente ausgewertet. Mit dieser Methode konnten nur die Agglomerate/Fragmente vermessen werden, die am TEM-Netz haften bleiben. Aus den TEM-Aufnahmen wurde die Projektionsfläche der Agglomerate in Abhängigkeit der Impaktionsgeschwindigkeit bestimmt, woraus die mittlere Agglomerat-/Fragmentgröße und die Fragmentgrößenverteilung ermittelt wurden.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Resultate der durchgeführten Beanspruchungsexperimente beschrieben und diskutiert. Hierbei werden die wirkenden Belastungen mit den Modellen, die in Kapitel 2 vorgestellt wurden, berechnet und mit der theoretischen Agglomeratfestigkeit verglichen.

4.1 Beanspruchung in Scherströmungen und Beschleunigungsströmungen

Für die Untersuchung der Fragmentierung der Agglomerate in einer Scherströmung wurde die in Kapitel 3.2 beschriebene Versuchsanordnung verwendet. Zunächst wurden offen-strukturierte Agglomerate aus Pt- und SiO_2 -Primärpartikeln untersucht, da diese im Vergleich zu Agglomeraten mit einer höheren fraktalen Dimension eine geringere mechanische Stabilität aufweisen. Die Größenanalyse erfolgte mit einem SMPS, in dem die Agglomerate entsprechend ihrer elektrischen Mobilität klassiert werden. Um mögliche Änderungen der Struktur oder der Agglomeratgröße zu detektieren, wurden die Agglomerate vor der Beanspruchung entsprechend ihrer elektrischen Mobilität klassiert. Während der Beanspruchung können die Agglomerate umstrukturieren oder fragmentieren. Beide Prozesse sind mit einer Änderung der elektrischen Mobilität verbunden (Schmidt-Ott, 1988). Es wurden zwei verschiedene Ausgangsgrößen für die jeweiligen Agglomerate untersucht, wobei Größen von $x_m=116\text{nm}$ und $x_m=79\text{nm}$ für Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln und Größen von $x_m=135\text{nm}$ und $x_m=93\text{nm}$ für Agglomerate aus SiO_2 -Primärpartikeln verwendet wurden. Die gemessene Agglomeratgröße nach der Beanspruchung in der Scherströmung ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Dabei handelt es sich um den Modalwert der Größenverteilungen. Zusätzlich ist die Breite der Verteilung (gegeben als geometrische Standardabweichung Sigma) dargestellt, da sich Struktur- oder Größenänderungen auch auf die Verteilungsbreite auswirken können. Dabei führen Änderungen zu einer breiteren Verteilung. Wie aus der Abbildung hervorgeht, bleiben die Agglomeratgröße und die Verteilungsbreite im untersuchten Scherratenbereich konstant und entsprechen dem Ausgangswert, woraus zu erkennen ist, dass keine Fragmentierung oder Umstrukturierung der untersuchten Agglomerate auftritt. Wie in Abbildung 3.5 gezeigt ist, trat das Maximum des Geschwindigkeitsgradienten direkt am Beginn der Mischungszone auf und nahm dann durch die Angleichung der Strömungsgeschwindigkeiten in Strömungsrichtung

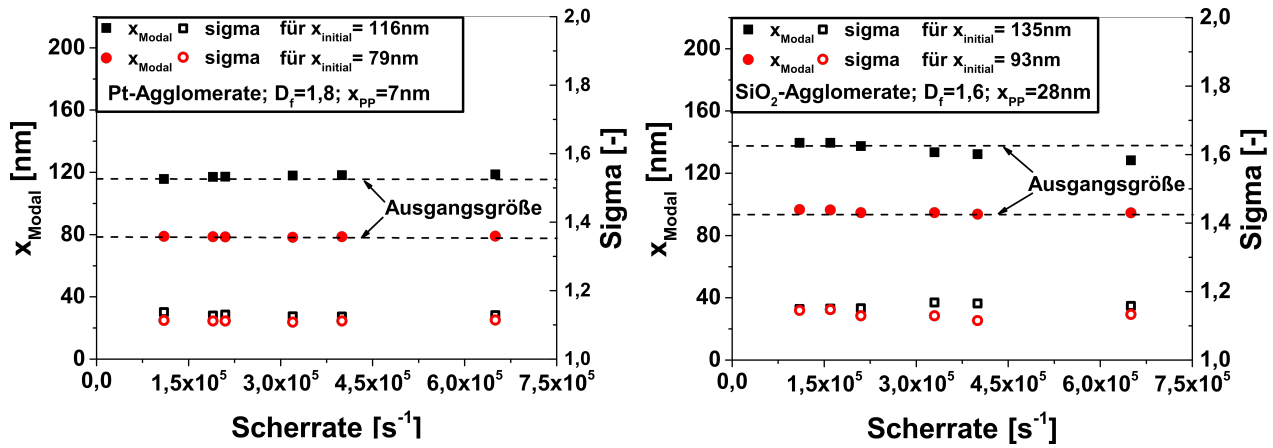


Abbildung 4.1: Modalwert (x_{Modal}) und Verteilungsbreite (Sigma) der gemessenen Partikelgrößenverteilungen nach der Scherbeanspruchung in Abhängigkeit der Scherrate für Agglomerate aus links: Pt-Primärpartikeln und rechts: SiO_2 -Primärpartikeln

ab.

Im Folgenden sollen die wirkenden Belastungen in der Scherströmung mit der Agglomeratfestigkeit verglichen werden. In einer Scherströmungen können Agglomerate aufgrund unterschiedlicher Beanspruchungen fragmentieren (vgl. Kap.2.3.2). Die wirkende Schubspannung aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten wird mit Gleichung 2.34 berechnet. Außerdem können die Agglomerate in einer Scherströmung rotieren, wodurch eine Zentrifugalkraft auf die Agglomerate wirkt. Die daraus resultierende Beanspruchung kann mit Gleichung 2.35 bestimmt werden. Die aus den Scherraten resultierenden Belastungen sind in Abbildung 4.2 in Abhängigkeit der Agglomeratgröße für drei exemplarische Scherraten dargestellt. Die wirkenden Beanspruchungen wurden mit dem maximalen Geschwindigkeitsgradienten berechnet, den die Agglomerate erfahren. Die Scherrate von $\dot{\gamma}=6,8 \cdot 10^5 \text{1/s}$ entspricht der maximalen verwendeten Scherrate. Die Schubspannung nach Raasch (1961) ist unabhängig von der Agglomeratgröße, wobei die hier maximale Schubspannung einen Wert von $\tau_{\text{Schub}}=30,6\text{Pa}$ hat. Im Gegensatz dazu steigt die Belastung durch Agglomeratrotation mit zunehmender Größe an, wobei Spannungen im selben Größenbereich erreicht werden. Ein Vergleich mit den Agglomeratfestigkeiten zeigt, dass diese für die untersuchten Agglomeratgrößen ($x_{\text{Pt,m},1}=116\text{nm}$, $x_{\text{Pt,m},2}=79\text{nm}$, $x_{\text{SiO}_2,m,1}=135\text{nm}$ und $x_{\text{SiO}_2,m,2}=93\text{nm}$) um ein bis vier Größenordnungen über den Belastungen liegen. Mit steigender Agglomeratgröße nähern sich die Kurven an. Die Festigkeit der Agglomerate wurde hierbei mit dem Modell von Bache (2004) berechnet (vgl. Gl.2.20). Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, basiert das Modell von Bache (2004) auf einer Energiebilanz und berücksichtigt die Abhängigkeit der mechanischen Festigkeit von der fraktalen Dimension. Im Gegensatz zum Modell von Sonntag und Russel (1987) ist hier keine Information über die Abhängigkeit der mechanischen Konstanten (Elastizitätsmodul) von der Volumenkonzentration der Primärpartikel im Agglomerat notwendig. Allerdings muss für die Berechnung der Agglomeratfestigkeit nach Gleichung 2.20 die Koordinationszahl be-

kannt sein, die für die untersuchten Agglomerate nicht bestimmt wurde. Die dargestellten Agglomeratfestigkeiten entsprechen einer Koordinationszahl von $c_n=1$. Höhere Koordinationszahlen führen zu höheren Agglomeratfestigkeiten. Die gezeigten Agglomeratfestigkeiten repräsentieren somit die geringsten Festigkeiten nach dem Modell von Bache (2004). Für die Berechnung der interpartikulären Haftenergie wurde das Hamaker-Modell verwendet.

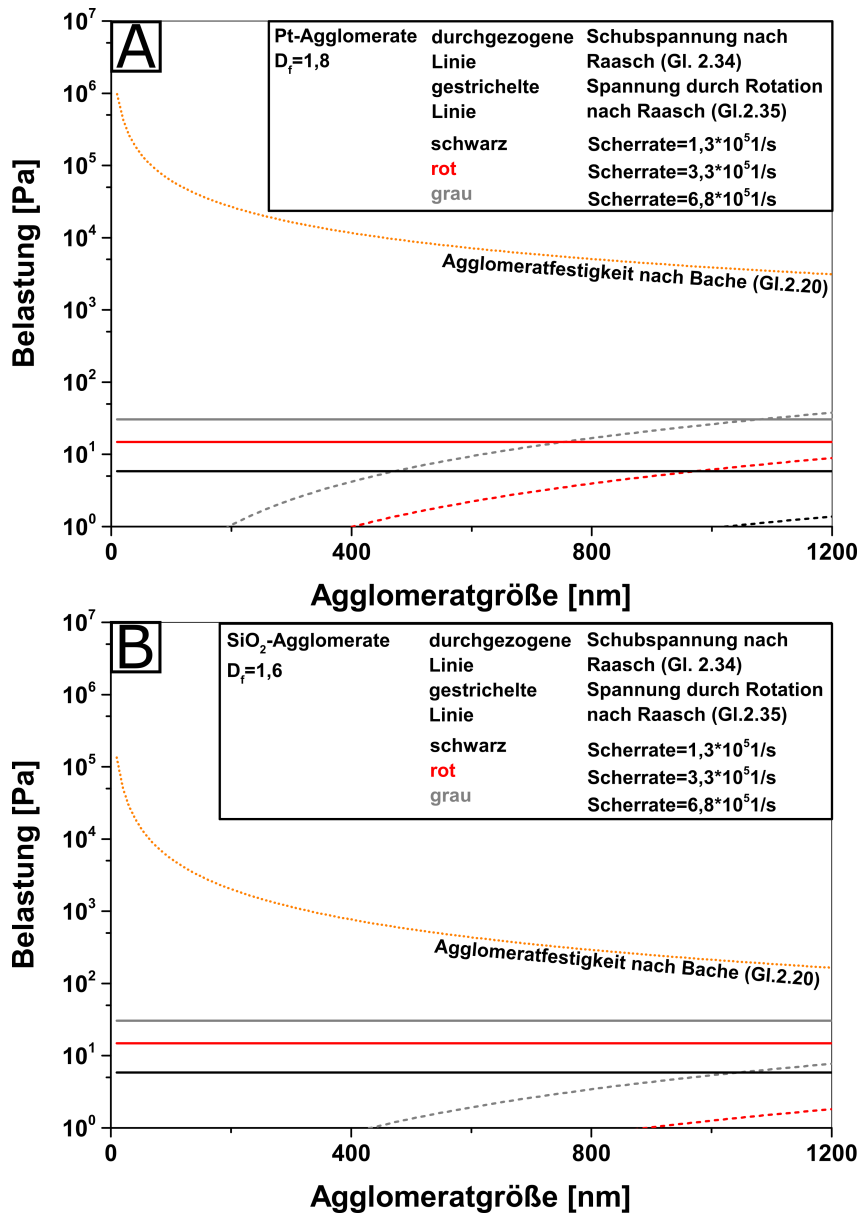


Abbildung 4.2: Auf die Agglomerate wirkenden Schubspannungen in einer Scherströmung berechnet nach Gl.2.34 sowie aufgrund von hervorgerufener Rotation nach Gl.2.35 und die Agglomeratstabilität für A) Agglomerate aus Pt-Primärpartikel und B) Agglomerate aus SiO₂-Primärpartikel

Neben den o.g. Dispergierungsmechanismen wirken in einer Scherströmung auch Beschleunigungskräfte auf die Agglomerate, die ebenfalls zur Fragmentierung führen können. Die Abschätzung der Dispergierungskraft kann mit dem Modell von Niedballa und Husemann (2000) erfolgen (vgl. Gl.2.26 Kap.2.3.1). Die auftretenden Kräfte

sollen für den Fall der geradlinigen Beschleunigung und für die Beschleunigung im Scherfeld betrachtet werden. Für die Berechnung der wirkenden Dispergierungskraft durch Partikelbeschleunigung in einem geraden Geschwindigkeitsfeld müssen mehrere Größen bekannt sein. Die Dispergierungskraft hängt von der Relativgeschwindigkeit der Partikel ab, da diese aus unterschiedlichen Widerstandskräften der Partikel hervorgeht. Als Relativgeschwindigkeit wurde die maximale Strömungsgeschwindigkeit am Beginn der Mischungszone von Treibluft und Aerosolstrom verwendet, wobei die maximale Strömungsgeschwindigkeit vom gewählten Treibluftvolumenstrom abhängt. Die Verwendung dieser Geschwindigkeit führt zu höheren Dispergierungskräften im Vergleich zu den tatsächlich wirkenden, da im Experiment die Agglomerate bereits vor der Mischungszone beschleunigt werden. Weiterhin wird mit Gleichung 2.26 die Dispergierungskraft zwischen zwei Partikeln berechnet. Da die untersuchten Agglomerate aus mehreren Primärpartikeln bestehen, werden die Agglomerate als zwei gleich große Partikel mit dem Durchmesser $x_a = x_m / 2^{1/3}$ angenähert, siehe dazu Kousaka et al. (1993). Die aus den maximalen Strömungsgeschwindigkeiten resultierenden Dispergierungskräfte in einer geraden Beschleunigungsströmung nach dem Modell von Niedballa und Husemann (2000) sind in Abbildung 4.3 A und B gezeigt. Die verwendeten Relativgeschwindigkeiten (u_{relativ}) entsprechen den Gasgeschwindigkeiten bei den Scherraten von $1,3 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$, $3,3 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$ und $6,8 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$, wobei mit steigender Scherrate auch die Relativgeschwindigkeit zunimmt. Die Dispergierungskraft hängt von der Orientierung der Partikel zueinander, beschrieben durch den Winkel φ , ab. Wenn sich die Partikel direkt hintereinander in Strömungsrichtung befinden, wirkt keine Dispergierungskraft, da das hintere Partikel komplett abgeschattet wird. Die größte Dispergierungskraft tritt auf, wenn der Winkel $\varphi = 36^\circ$ beträgt. Außerdem wirkt keine Dispergierungskraft, wenn sich die Partikel direkt nebeneinander befinden ($\varphi = 90^\circ$), da beide Partikel in ihrer kompletten Querschnittsfläche angeströmt werden (Niedballa und Husemann, 2000). Ein Vergleich mit der Haftkraft nach dem Hamaker-Modell zeigt, dass die wirkenden Dispergierungskräfte geringer als die Haftkräfte zwischen zwei Partikeln mit der Größe $x_a = x_m / 2^{1/3}$ sind.

Das Modell von Niedballa und Husemann (2000) kann auch auf die Beschleunigung in einer Scherströmung angewendet werden, wobei die gleichen Mechanismen wirken. Im Gegensatz zur Dispergierung in geraden Beschleunigungsströmungen erfahren die Partikel unterschiedliche Relativgeschwindigkeiten abhängig vom Abstand s der Partikelmittelpunkte (vgl. Skizze in Abb.4.3). Die Relativgeschwindigkeiten können mit folgender Gleichung für die jeweiligen Partikel berechnet werden.

$$u_R = u_{\text{mittel}} \pm \dot{\gamma}_{\text{Scher}} \cdot \frac{s}{2}$$

Hierbei wird angenommen, dass die mittlere Strömungsgeschwindigkeit (u_{mittel}) in der Mitte zwischen den beiden Partikelmittelpunkten angreift. Als mittlere Strömungsgeschwindigkeiten werden wiederum die maximalen Gasgeschwindigkeiten

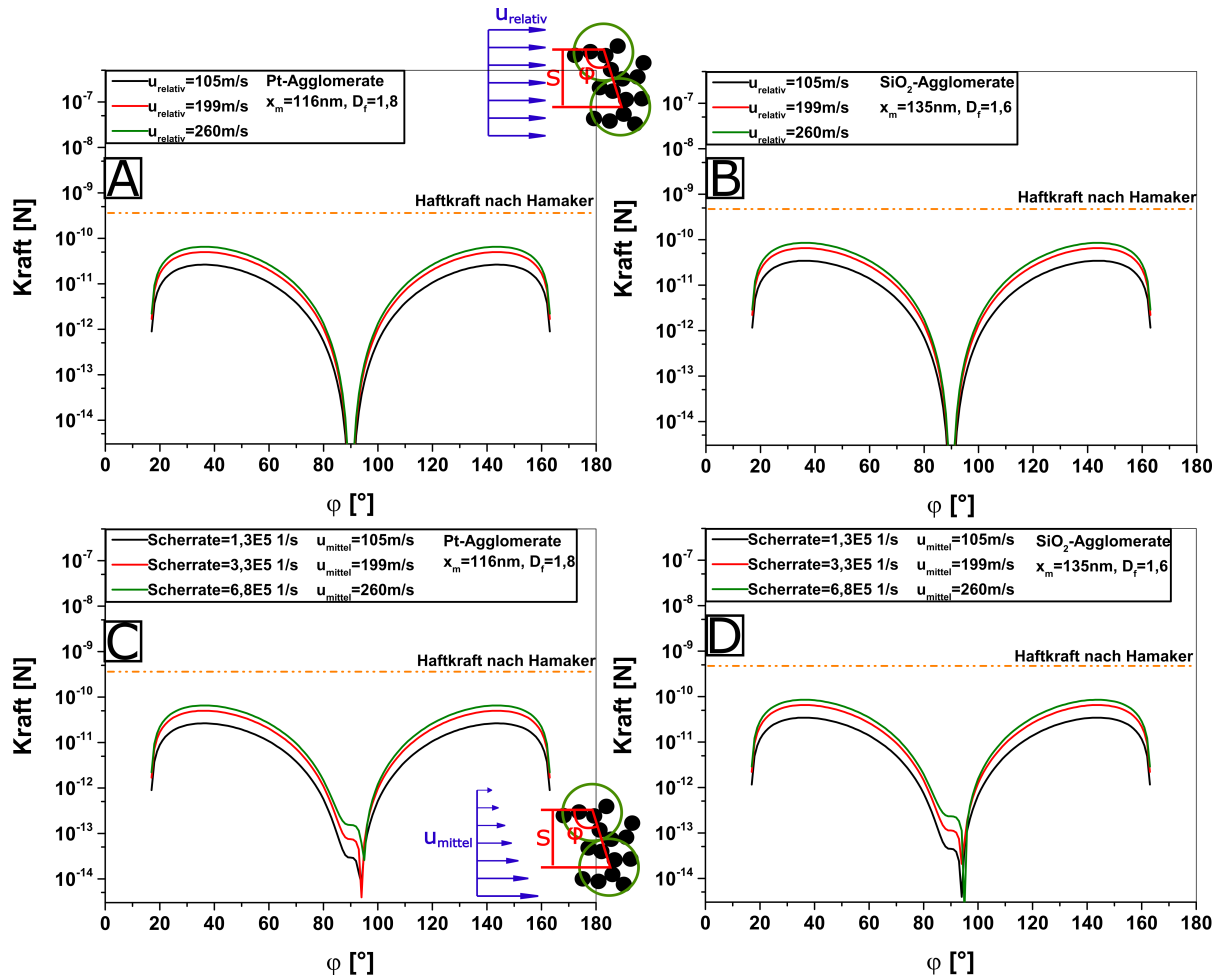


Abbildung 4.3: Dispergierungskraft nach dem Modell von Niedballa und Husemann (2000) in einer geraden Beschleunigungsströmung der untersuchten Agglomerate aus A) Pt-Primärpartikeln und B) SiO₂-Primärpartikeln; sowie in einer Scherströmung für Agglomerate aus C) Pt-Primärpartikeln und D) SiO₂-Primärpartikeln

am Beginn der Mischungszone verwendet. Die aus der Überlagerung der Anströmgeschwindigkeiten mit einem Geschwindigkeitsgradienten resultierenden Dispergierungskräfte sind in Abbildung 4.3 C und D dargestellt. Im Gegensatz zur Beschleunigung in einem geraden Geschwindigkeitsfeld sind die Kurven nicht symmetrisch zum Winkel von $\varphi = 90^\circ$. Durch den Geschwindigkeitsgradienten wirkt auch eine Dispergierungskraft, wenn sich die Partikel direkt nebeneinander befinden, wobei die maximale Dispergierungskraft wiederum bei einem Winkel von $\varphi = 36^\circ$ auftritt. Im Vergleich zu den Dispergierungskräften bei der geraden Beschleunigungsströmung führen die vorhandenen Schergradienten nicht zu einer Erhöhung der wirkenden Dispergierungskraft (max. gerade Beschleunigung $6,5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$; max. Scherung $6,5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$). Es bleibt festzuhalten, dass die verwendeten Schergradienten zu gering sind, um die Agglomerate zu fragmentieren, was aus dem Vergleich verschiedener Modelle mit der Agglomeratstabilität und der Haftkraft nach Hamaker hervorgeht.

Im Vergleich mit den numerischen (Eggersdorfer et al., 2010, Higashitani und Iimura, 1998, Harada et al., 2006) und experimentellen (Sonntag und Russel, 1986, Rwei

et al., 1990) Untersuchungen sind die hier verwendeten Scherspannungen etwas geringer, wobei Eggersdorfer et al. (2010) Spannungen im Bereich von 5Pa bis 100Pa, Higashitani und Imura (1998) 500Pa, Harada et al. (2006) 45Pa und Sonntag und Russel (1986) 45Pa benutzten. Allerdings wurden alle genannten Untersuchungen in Flüssigkeiten durchgeführt. Aus der um mehrere Größenordnungen höheren Viskosität von Flüssigkeiten im Vergleich zu Gasen resultieren geringere notwendige Geschwindigkeitsgradienten. Der wesentliche Unterschied zwischen den genannten Untersuchungen und den hier gemachten Experimenten besteht in der Größe der untersuchten Agglomerate und Primärpartikel. Rwei et al. (1990) untersuchten Agglomerate mit einer Ausgangsgröße von 2mm. Eggersdorfer et al. (2010), Higashitani und Imura (1998) und Harada et al. (2006) nutzen in ihren Simulationen Primärpartikelgrößen von einigen hundert Nanometern und Agglomerate mit bis zu 1500 Primärpartikeln. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die verwendeten Scherraten bei der Verwendung von Luft als Fluid für die Fragmentierung der untersuchten Agglomeratgrößen zu gering sind. Eine Abschätzung mit dem Stabilitätsmodell von Bache (2004) liefert eine kritische Agglomeratgröße für die Agglomerate aus SiO_2 -Primärpartikeln von $x_{\text{Aggl}}=2,5\mu\text{m}$. Darunter sollte keine Fragmentierung der hier benutzten Agglomerate für die verwendeten Scherraten auftreten.

4.2 Beanspruchung in turbulenter Strömung

Die Experimente zur Fragmentierung in einer turbulenten Strömung wurden ebenfalls zunächst mit Agglomeraten aus Pt und SiO_2 -Primärpartikeln mit einer fraktalen Dimension von $D_f=1,8$ bzw. $D_f=1,6$ durchgeführt, da diese die geringsten mechanischen Stabilitäten besitzen. Aus den numerisch ermittelten Energiedissipationsraten (ϵ_{turb}) wurden die turbulenten Scherraten nach Gleichung 2.37 berechnet. In Abbildung 4.4 sind der Modalwert sowie die Verteilungsbreite der gemessenen Größenverteilungen in Abhängigkeit der turbulenten Scherrate aufgetragen. Die kompletten Größenverteilungen sind im Anhang zu finden. Für die turbulente Beanspruchung wurden größere Agglomerate verwendet, um die mechanische Stabilität zu verringern und die wirkende Belastung zu erhöhen. Die Agglomeratgrößen betrugen $x_{\text{Modal},0}=339\text{nm}$ für die Pt-Primärpartikel und $x_{\text{Modal},0}=289\text{nm}$ für die SiO_2 -Primärpartikel. Im untersuchten Scherratenbereich wird keine Änderung des Mobilitätsdurchmessers oder der Verteilungsbreite festgestellt. In Abbildung 4.4 sind zusätzlich die Modalwerte und Breiten der Ausgangsgrößenverteilungen der Agglomerate, die ohne die Zugabe von Treibluft hinter dem turbulenten Rohr gemessen wurden, gezeigt. Die gemessenen Modalwerte und Verteilungsbreiten unterliegen einer Schwankung um den Ausgangswert. Durch die großen Treibluftvolumenströme, die nötig sind, um die turbulenten Scherraten zu erzeugen, wird das Aerosol stark verdünnt. Dadurch weisen die gemessenen Größenverteilungen größere Schwankungen auf, wie aus den Fehlerbalken der Größenver-

teilungen ersichtlich ist (siehe Anhang). Dies führt ebenfalls zu Schwankungen des Modalwerts der Größenverteilungen. Aufgrund der höheren benötigten Anzahlkonzentrationen wurden die Agglomerate nicht vorher klassiert, sodass sich die zeitlichen Schwankungen der Agglomeratgrößenverteilungen aus den Synthesen in den gemessenen Größenverteilungen widerspiegeln.

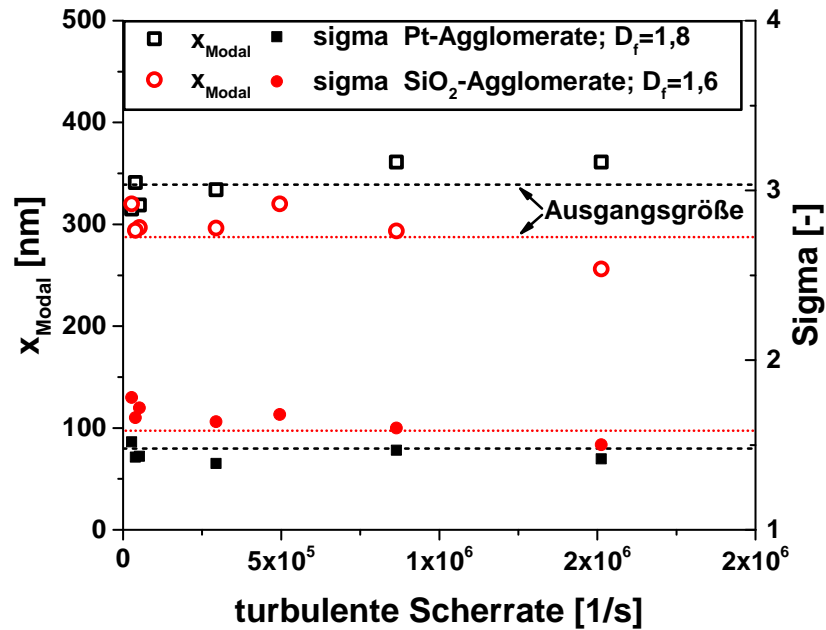


Abbildung 4.4: Modalwert (offene Symbole) sowie die Verteilungsbreite (Sigma, gefüllte Symbole) in Abhängigkeit der turbulenten Scherrate der untersuchten Agglomerate aus Pt und SiO₂-Primärpartikel mit $D_f=1,8$ (schwarz) bzw. $D_f=1,6$ (rot)

In Abbildung 4.5 ist die Agglomeratgröße in Abhängigkeit der wirkenden volumenspezifischen Energie, die bei den Experimenten auf die Agglomerate wirkt, aufgetragen. Die volumenspezifische Energie wurde mit Gleichung 2.39 aus der Energiedissipationsrate berechnet. Zusätzlich ist die stabile Agglomeratgröße dargestellt. Diese wurde wiederum mit Gleichung 2.20 abgeschätzt, wobei die Koordinationszahl zu $c_n=1$ angenommen wurde. Die interpartikuläre Haftenergie wurde mit dem Modell von Hamaker (1937) berechnet. Ein Vergleich der wirkenden volumenspezifischen Energien aufgrund der Turbulenz mit der theoretischen mechanischen Stabilität zeigt, dass die wirkenden Energien mehrere Größenordnungen unterhalb der theoretisch notwendigen liegen, um eine Fragmentierung der Agglomerate hervorzurufen. Die verwendeten Treibluftvolumenströme reichen nicht aus, um eine Turbulenz zu erzeugen, die zur Fragmentierung der Agglomerate führt.

Im Vergleich mit den Untersuchungen von Ammar et al. (2012) unterschieden sich die verwendeten Agglomeratgrößen. Ammar et al. (2012) verwendeten Agglomerate mit einer Ausgangsgröße von $x=2\mu\text{m}$. Außerdem wurden größere Massenströme verwendet, die zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten und höheren Druckverlusten

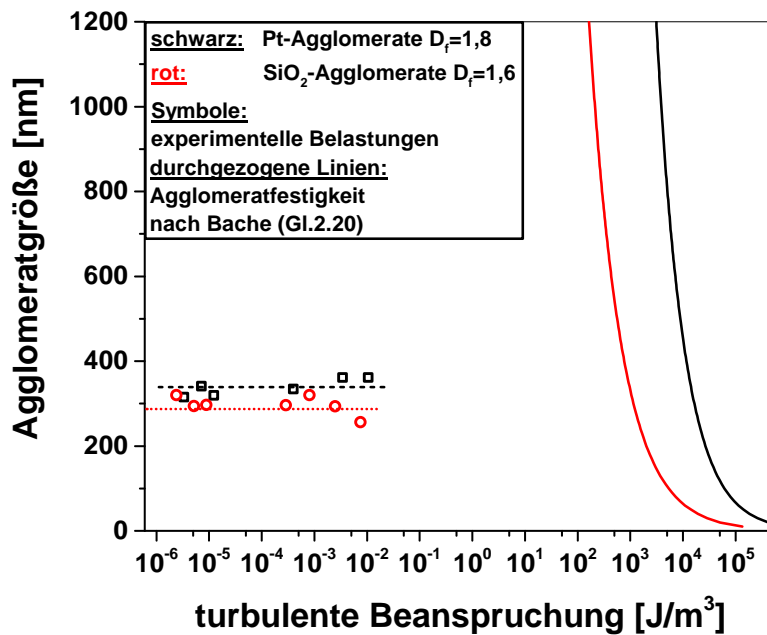


Abbildung 4.5: Agglomeratgröße in Abhängigkeit der volumenspezifischen Dispergierungsenergie im Vergleich mit der mechanischen Stabilität nach Bache (2004) (Gl.2.20), wobei die gezeigten Werte wiederum einer Koordinationszahl von $c_n=1$ entsprechen

ten führen. Durch die höheren Druckverluste sind größere Vordrücke notwendig, was zu erhöhten Gasdichten führt. Aufgrund der höheren Gasdichten und größeren Ausgangsdurchmesser wirken größere Beanspruchungen auf die Agglomerate. Des Weiteren wurde ein anderes Partikelmaterial verwendet, was unterschiedliche interpartikuläre Haftkräfte hervorruft. Wengeler und Nirschl (2007) erreichten in ihren Untersuchungen Agglomeratgröße von 75nm für Agglomerate aus SiO_2 -Primärpartikeln. Allerdings wurden die Agglomerate in Wasser dispergiert. Dadurch verringert sich zum einen die Haftkraft zwischen den Primärpartikeln. Zum anderen wirken durch die höhere Viskosität, höhere Dichte und den höheren Druckdifferenzen über das turbulente Rohr größere volumenspezifische Energien auf die Agglomerate. Es wirkten volumenspezifische Energien von bis zu $14 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$. Aus dem Vergleich mit anderen Studien kann geschlossen werden, dass die hier verwendeten experimentellen Parameter nicht für eine Dispergierung von gasgetragenen Agglomeraten mit Größen unter 400nm und Primärpartikelgrößen kleiner 30nm ausreichen.

4.3 Beanspruchung durch Impaktion

Im folgenden Kapitel werden Versuchsergebnisse zur Impaktion ausgewertet und diskutiert. Wie bereits erwähnt, müssen für eine kontinuierliche Gasphasendispergierung die Agglomerate sowohl fragmentieren als auch wieder von der Impaktionsplatte abspringen. Im Speziellen wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluss des Impaktions-

winkels auf die Fragmentierung von Agglomeraten untersucht. Experimentell konnte der effektive Impaktionswinkel nicht ermittelt werden, weshalb numerische Berechnungen des schrägen Impaktors durchgeführt wurden. Weiterhin wird für die Berechnung der Impaktionsgeschwindigkeit das Modell von Rennecke und Weber (2013b) auf die schräge Impaktion übertragen, was eine Charakterisierung des Impaktors notwendig macht. Zunächst wird der schräge Impaktor mittels experimenteller und numerischer Methoden charakterisiert. Im Anschluss wird die Fragmentierung während der Impaktion bei unterschiedlichen Winkeln von Agglomeraten mit unterschiedlichen Strukturen untersucht. Zuletzt wird das Abspringverhalten analysiert.

4.3.1 Charakterisierung des schrägen Impaktors

Für die experimentellen Untersuchungen zur Fragmentierung und zum Abspringen bei der Impaktion wurden die Agglomerate in einem Niederdruckimpaktor mit schräger Impaktionsplatte impaktiert. Die Impaktionsplatte wurde dafür um den geometrischen Impaktionswinkel $\theta_{\text{geometrisch}}$ geneigt (vgl. Abb.3.9, d.h. $\theta_{\text{geometrisch}}=90^\circ$ entspricht senkrechter Impaktion). Zunächst wurden Trennkurven von Partikeln mit bekannter Stk-Zahl für die geometrischen Impaktionswinkel von 45° und 60° sowie die verwendeten Impaktorgeometrien gemessen. In Abbildung 4.6 sind die Trennkurven für unterschiedliche L/D_D -Verhältnisse in Abhängigkeit der Stk-Zahl dargestellt. Die Stk-Zahl wurde hierbei mit Gleichung 3.2 berechnet. Da das L/D_D -Verhältnis für den schrägen Impaktor nicht eindeutig definiert ist, wurden die effektiven Verhältnisse, die als L'/D_D -Verhältnis bezeichnet werden, aus den gemessenen Trennkurven bestimmt. Die Bestimmung des L'/D_D -Verhältnisses und der benötigten Parameter A_{Imp} und B_{Imp} für die Berechnung der Impaktionsgeschwindigkeit nach dem Modell von Rennecke und Weber (2013b) erfolgte nach folgenden Schritten. Aus den Trennkurven wurden die Stk_{50}^* -Zahlen für die entsprechenden Winkel und Geometrien bestimmt (vgl. Abb.4.6 links; $\text{Stk}_{50}^*=2 \cdot \text{Stk}_{50}$). Damit wurden aus Tabelle 3.4 durch Interpolation und Extrapolation die benötigten Werte berechnet. In Tabelle 4.1 sind die berechneten Werte und gemessenen Stk_{50}^* -Zahlen aufgeführt.

Aus Abbildung 4.6 und Tabelle 4.1 ist zu erkennen, dass die geometrischen Parameter das Abscheideverhalten im Impaktor beeinflussen. Mit zunehmendem L'/D_D -Verhältnis verschiebt sich die Trennkurve zu höheren Stk-Zahlen. Der Abstand zwischen Impaktionsplattenmittelpunkt und Düsenende (L) ist in der linken Grafik am geringsten und nimmt nach rechts hin zu. Es gilt $L_1 < L_2 < L_3$. Mit steigendem Abstand verringert sich die Gasgeschwindigkeit im Freistrah durch das aus der unmittelbaren Umgebung eingesaugte Gas. Daraus resultiert ebenfalls einer Verringerung der Partikelgeschwindigkeit. Um das zu kompensieren, muss eine höhere Gasgeschwindigkeit am Düsenaustritt vorliegen, woraus sich höhere Stk-Zahlen ergeben. In Abbildung 4.6 links ist zusätzlich die Trennkurve für einen Impaktionswinkel von 90° gezeigt. Ein Vergleich der Trennkurven bei einer festen Geometrie untereinander zeigt, dass sich

4 Ergebnisse und Diskussion

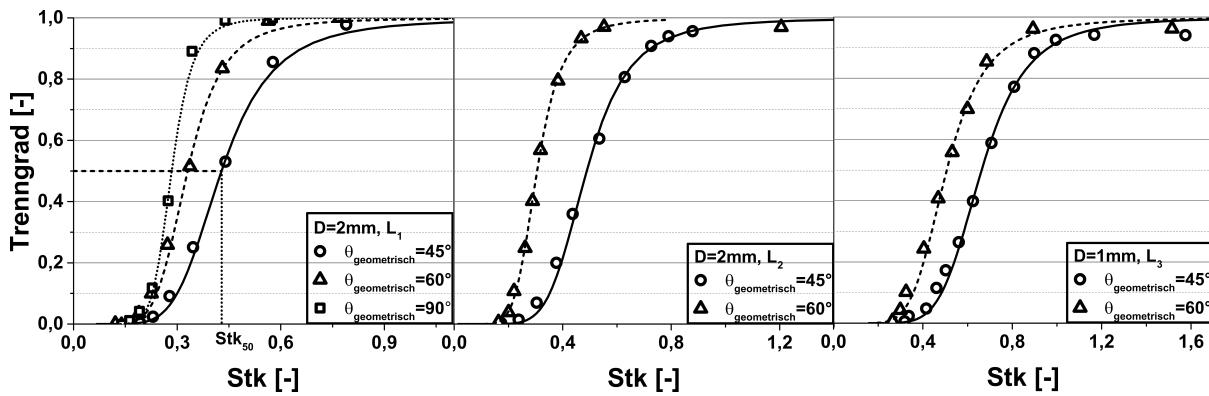


Abbildung 4.6: Trennkurven für verschieden Impaktorgeometrien ($L_1 < L_2 < L_3$) mit unterschiedlichen geometrischen Impaktionswinkeln. Die experimentellen Kurven wurden mit 30nm Pt-Partikeln bestimmt

Tabelle 4.1: Geometrische Dimensionen der verwendeten Niederdruckimpaktoren und empirische Parameter für die Berechnung der Impaktionsgeschwindigkeit. Die hochgestellten Sterne zeigen an, welche Modifikation numerisch untersucht wurden.

$\theta_{\text{geometrisch}} [^\circ]$	$D_D [\text{mm}]$	L/D_D bzw. L'/D_D	A_{Imp}	B_{Imp}	Stk_{50}^*
90	2	1,75	0,2931	0,6453	0,5573
90	1	3,5	0,8398	1,3128	0,7555
60*	2	2,2	0,3878	0,7676	0,6105
60	2	3,1	0,6081	1,0435	0,6996
60*	1	4,9	1,5415	2,1284	0,9250
45*	2	3,3	0,7449	1,2025	0,7326
45	2	4,2	1,1772	1,7049	0,8370
45*	1	7,2	3,8584	4,4574	1,2233

mit zunehmender Schräge die Impaktion der Partikel ebenfalls zu größeren Stk-Zahlen verschiebt. Auch die Trennschärfe nimmt ab. Dies ist auf die geringere Umlenkung vor der Impaktionsplatte zurückzuführen, woraus sich ein veränderter Beschleunigungsweg ergibt. Bei der schrägen Impaktionsplatte werden die Agglomerate über eine längere Distanz in die Richtung parallel zur Plattenoberfläche beschleunigt, was zu höheren benötigten Trägheiten für die Impaktion führt. Die abnehmende Trennschärfe ist mit der räumlichen Verteilung der Partikel über den Düsenquerschnitt zu erklären. Durch die schräge Impaktionsplatte erfahren die Partikel auf der einen Seite eine schwache und auf der anderen Seite eine starke Umlenkung. Durch diese Asymmetrie verschlechtert sich die Trennschärfe im schrägen Impaktor.

Die Asymmetrie hat auch Auswirkungen auf die effektiven Impaktionswinkel, die mithilfe numerischer Rechnungen bestimmt wurden. In Abbildung 4.7 sind die effektiven Impaktionswinkel in Abhängigkeit der Stk-Zahl für unterschiedliche L'/D -Verhältnisse und Impaktionswinkel gezeigt. Zusätzlich ist die Stk-Zahl eingezeichnet, ab der alle Partikel auf der Impaktionsplatte abgeschieden werden. Die effektiven Im-

Tabelle 4.2: Fit-Parameter für die Berechnung der effektiven Impaktionswinkel. Die numerisch untersuchten Geometrien sind mit einem * gekennzeichnet.

$\theta_{\text{geometrisch}}$ [°]	L'/D_D	E_W	F_W	G_W
60*	2,2	57,7	-84,9	0,68
60	3,1	57,7	-82,7	0,82
60*	4,9	57,7	-79,9	1,11
45*	3,3	41,9	-50,7	1,22
45	4,2	42,0	-53,6	1,25
45*	7,2	42,5	-63,3	1,37

paktionswinkel entsprechen den Mittelwerten aller impaktierten Partikel bei den jeweiligen Stk-Zahlen. Mit steigender Stk-Zahl nähert sich der effektive Impaktionswinkel dem geometrischen Winkel an. Aber selbst bei sehr hohen Stk-Zahlen entspricht der effektive Impaktionswinkel nicht dem geometrischen Winkel. Dies ist ebenfalls auf die schwächere Umlenkung bei der schrägen Impaktionsplatte zurückzuführen. Ein erhöhtes L'/D -Verhältnis führt zu einem geringeren Impaktionswinkel bei konstanter Stk-Zahl. Wie bei den Trennkurven ist dies auf die reduzierte Gasgeschwindigkeit im Freistrahle bei größerer Entfernung vom Düsenende zurückzuführen. Dadurch werden höhere Gasgeschwindigkeiten am Düsenaustritt notwendig, um die Partikel abzuscheiden. Die Standardabweichungen, die in Abbildung 4.7 als Fehlerbalken gezeigt sind, wurden auch aus den Winkeln aller impaktierten Partikel berechnet. Mit zunehmender Stk-Zahl werden diese geringer. Bei hohen Stk-Zahlen werden die Partikel auf die Strahlmitte fokussiert, was einen engeren Partikelstrahl zur Folge hat (Rennecke und Weber, 2013b), woraus eine enge Impaktionswinkelverteilung resultiert. Im Gegensatz dazu besitzen die Partikel bei niedrigeren Stk-Zahlen eine größere räumliche Verteilung, wodurch die Partikel vor der Impaktionsplatte in unterschiedliche Richtungen abgelenkt werden. Daraus entsteht eine breite Verteilung der Impaktionswinkel. Um die normalen und tangentialen Geschwindigkeitskomponenten zu berechnen, müssen die verwendeten geometrischen Impaktionswinkel um den effektiven Winkel korrigiert werden. Dafür wurde eine Fit-Funktion folgender Form verwendet:

$$\theta_{\text{effektiv}} = E_W + F_W \cdot \exp(-Stk/G_W) \quad (4.1)$$

Die Fit-Parameter wurden aus den numerischen Berechnungen bestimmt und sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Um den Rechenaufwand zu reduzieren, wurden nicht alle geometrischen Modifikationen numerisch untersucht. Die Parameter für die nicht untersuchten Geometrien wurden durch Interpolation bestimmt. Ein Vergleich der numerisch berechneten und experimentell bestimmten Trennkurven ist im Anhang zu finden.

Die schräge Impaktionsplatte beeinflusst auch die Verteilung der Impaktionsgeschwindigkeit, wie ebenfalls aus den numerischen Berechnungen ermittelt wurde. In

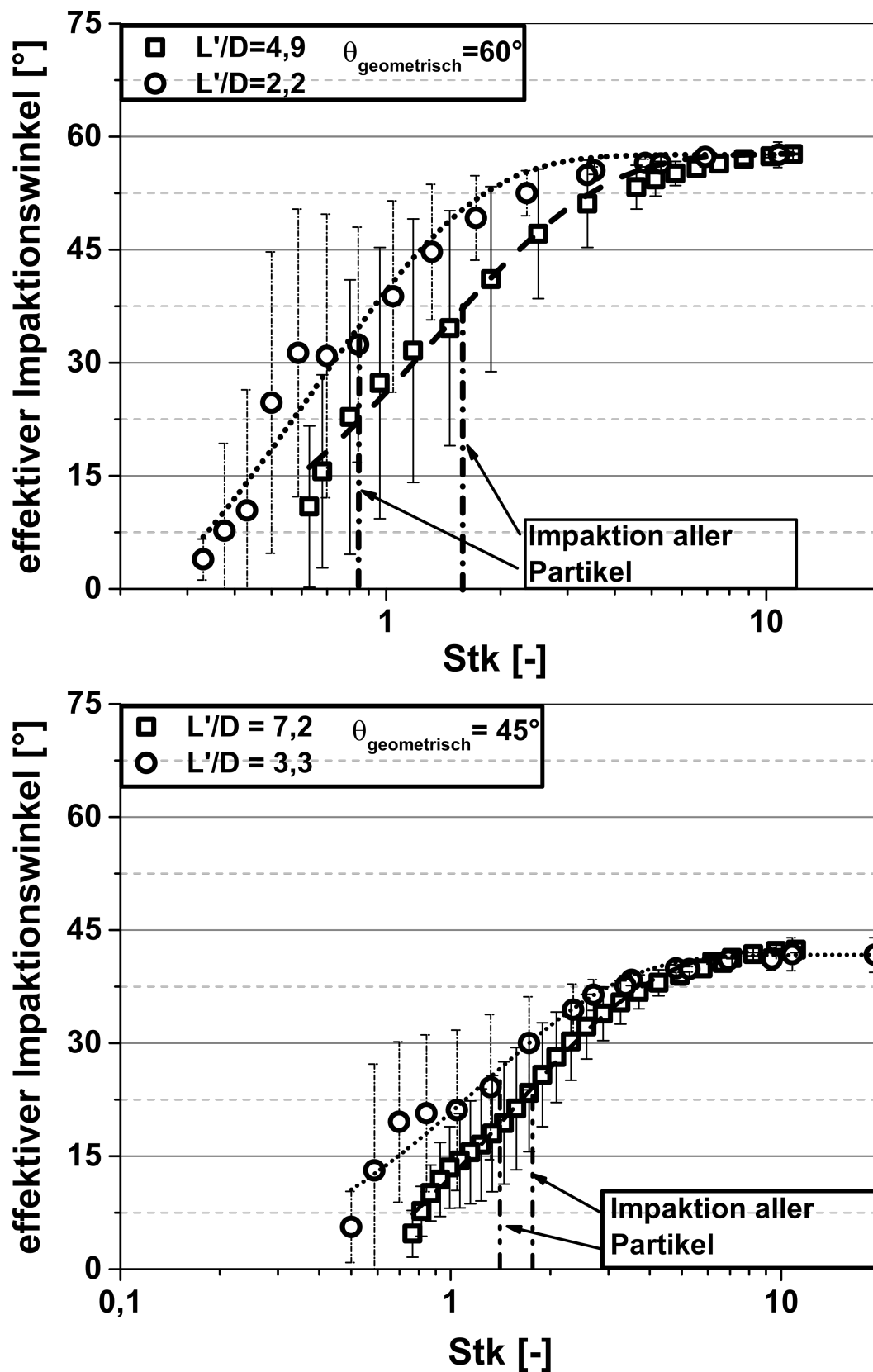


Abbildung 4.7: Effektiver Impaktionswinkel in Abhängigkeit der Stk-Zahl für die verwendeten geometrischen Impaktionswinkel und Impaktorgeometrien

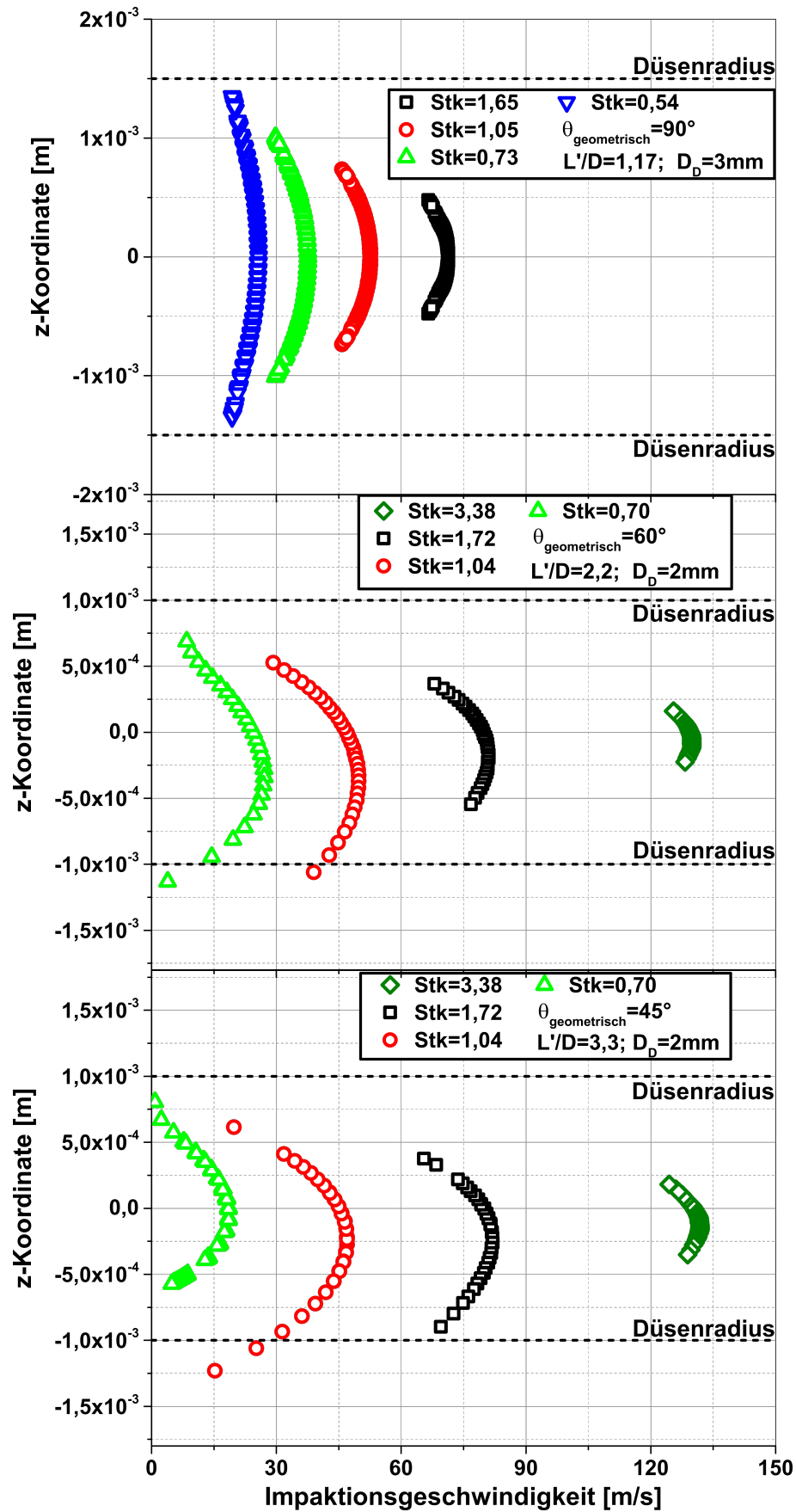


Abbildung 4.8: Impaktionsgeschwindigkeit als Funktion der z-Koordinate (entsprechend Abb.3.9) für verschiedene Stk-Zahlen. oben: $\theta_{\text{geometrisch}} = 90^\circ$ übernommen aus Gensch und Weber (2017a); mittig: $\theta_{\text{geometrisch}} = 60^\circ$; unten: $\theta_{\text{geometrisch}} = 45^\circ$

Abbildung 4.8 sind die Impaktionsgeschwindigkeiten für einen geometrischen Impaktionswinkel von 90° (oben), 60° (mittig) und 45° (unten) bei unterschiedlichen Stk-Zahlen dargestellt. Die Impaktionsgeschwindigkeit ist über der z-Koordinate dargestellt (entsprechend Abb.3.9). In der negativen z-Richtung fällt die schräge Impaktionsplatte in Strömungsrichtung ab (vgl. Abb.3.9). Die gezeigten Impaktionsgeschwindigkeiten entsprechen den Geschwindigkeiten in der Mitte der Impaktionsplatte entlang der z-Koordinate. Eine Darstellung der Verteilung der Impaktionsgeschwindigkeit über den gesamten Querschnitt findet sich im Anhang. Bei einem Impaktionswinkel von 90° ist die Verteilung der Impaktionsgeschwindigkeit symmetrisch zum Mittelpunkt der Impaktionsplatte. Mit steigender Stk-Zahl steigt die Impaktionsgeschwindigkeit an, was auf die höhere Trägheit im Vergleich zur Widerstandskraft zurückzuführen ist. Die Partikelfokussierung auf die Mittelachse bei höheren Stk-Zahlen spiegelt sich auch in der Verteilung der Impaktionsgeschwindigkeit wieder. Wenn die Partikel auf die Mittelachse fokussiert werden, ist die Verteilung der Impaktionsgeschwindigkeit relativ homogen. Bei niedrigen Stk-Zahlen ist die Impaktionsgeschwindigkeit etwas breiter verteilt. Zu erwähnen ist, dass es bei sehr hohen Stk-Zahlen zu einer Überfokussierung kommt, was zu einem breiteren Partikelstrahl führt (Rennecke und Weber, 2013b). Eine schräge Impaktionsplatte ruft eine inhomogenere Geschwindigkeitsverteilung im Vergleich zur senkrechten Impaktion hervor. Wie bei der senkrechten Impaktion verringert sich die Inhomogenität mit steigender Stk-Zahl durch den beschriebenen Fokussierungseffekt. Allerdings ist die Impaktionsgeschwindigkeit nicht symmetrisch um den Plattenmittelpunkt verteilt. Die Partikel mit der maximalen Geschwindigkeit impaktieren leicht unterhalb des Mittelpunkts der Impaktionsplatte, wobei die Auslenkung von der Stk-Zahl abhängt. Im Bereich der mittleren Stk-Zahlen ($\text{Stk}=1,04$; $\text{Stk}=1,72$) ist die Auslenkung am stärksten und nähert sich bei geringeren Stk-Zahlen durch die verminderte Abscheidung wieder dem Mittelpunkt an. Die verringerte Abscheidung setzt als erstes auf der flachen Seite des Impaktors ein, wodurch die maximale Impaktionsgeschwindigkeit in der Mitte vorliegt. In Richtung der positiven z-Koordinate sind die Impaktionsgeschwindigkeiten etwas geringer. Die geringeren Impaktionsgeschwindigkeiten werden durch die stärkere Umlenkung ($>90^\circ$) und die daraus resultierende stärkere Verzögerung hervorgerufen. Bezogen auf den Düsendurchmesser sind die impaktierten Partikel bei der schrägen Impaktion über einen größeren Bereich verteilt, was ebenfalls durch die unterschiedlichen Beschleunigungen in verschiedene Richtungen verursacht wird. Für einen geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}}=45^\circ$ sind die beschriebenen Effekte aufgrund der stärker geneigten Impaktionsplatte ausgeprägter.

4.3.2 Fragmentierung

Die Untersuchung der Fragmentierung bei der schrägen Impaktion erfolgte durch die Impaktion der Agglomerate auf TEM-Netze, die mittig auf der Impaktionsplatte an-

gebracht waren. Mittels Bildauswertung wurden die Projektionsflächen der Agglomerate in Abhängigkeit der kinetischen Impaktionsenergie bestimmt. Die Impaktionsgeschwindigkeit wurde mit dem Modell von Rennecke und Weber (2013b) unter Verwendung der in Kapitel 4.3.1 bestimmten Parameter berechnet. Für die Berechnung der Impaktionsenergie wird auch die Masse der Agglomerate benötigt. Die Masse der dichter-strukturierten Agglomerate ($D_f > 2$) wird aus dem Mobilitätsdurchmesser und der effektiven Dichte (ρ_{Aggl}) berechnet. Die Bestimmung der effektiven Dichte erfolgte in einem kalibrierten Impaktor bei senkrechter Impaktion mittels Gleichung 3.5. Für die offen-strukturierten Agglomerate wurde die Masse der Primärpartikel verwendet, da sich diese aerodynamisch transparent verhalten (Reuter-Hack et al., 2007). Aerodynamische Transparenz von offen-strukturierten Agglomeraten tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle größer als der Agglomeratradius ist. Die aerodynamischen Eigenschaften der Agglomerate entsprechen dann denen der einzelnen Primärpartikel (Reuter-Hack et al., 2007). Bei aerodynamisch transparenten Agglomeraten ist die Trennkurve im Niederdruckimpaktor unabhängig von der Agglomeratgröße. Bei gleicher Größenverteilung der Primärpartikel besitzen Agglomerate unterschiedlicher Größe identische Trennkurven. Die Trennkurven für die offen-strukturierten Agglomerate aus Pt- und SiO_2 -Primärpartikel für unterschiedliche Agglomeratgrößen zeigen keine Verschiebung, sodass sich diese Agglomerate aerodynamisch transparent verhalten (vgl. Anhang Abb.9).

Die mittlere Projektionsfläche in Abhängigkeit der kinetischen Impaktionsenergie für die untersuchten Agglomeratstrukturen ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Bei allen Agglomeraten verringert sich die Größe, sobald die Einsatzenergie für Fragmentierung überschritten wird. Die Symbole entsprechen dabei den Messwerten und die Linien stellen Fit-Funktionen der Gleichungen 2.42 mit 2.41 dar. Die Faktoren k und $E_{\text{kin,Einsatz}}$ wurden als Fit Parameter verwendet. Die Einsatzenergie wurde an dem Punkt bestimmt, an dem die Fragmentgröße unter der Ausgangsgröße der Agglomerate fällt. Die Ausgangsgröße der Agglomerate bestehend aus Pt-Primärpartikeln betrug 70nm für alle untersuchten fraktalen Dimensionen. Die geringen Abweichungen der Projektionsfläche können auf die unterschiedlichen fraktalen Dimensionen zurückgeführt werden. Die offen-strukturierten Agglomerate aus SiO_2 -Primärpartikeln besaßen eine Ausgangsgröße von 146nm und die sphärischen Agglomerate eine Ausgangsgröße von 120nm. Für die Bestimmung der Ausgangsgröße der Agglomerate wurden diese diffusiv auf dem TEM-Netz abgeschieden. Dabei sind die Impaktionsgeschwindigkeiten so gering, dass keine Umstrukturierung oder Fragmentierung auftritt.

Die Projektionsflächen der offen-strukturierten Agglomerate bestehend aus Pt- und SiO_2 -Primärpartikeln werden bei Impaktionswinkeln von 90° und 60° zunächst größer. Dies ist auch bei den Agglomeraten mit $D_f=2,3$ zu beobachten. Eine steigende Projektionsfläche wird durch eine Abplattung der Agglomerate hervorgerufen. Ob-

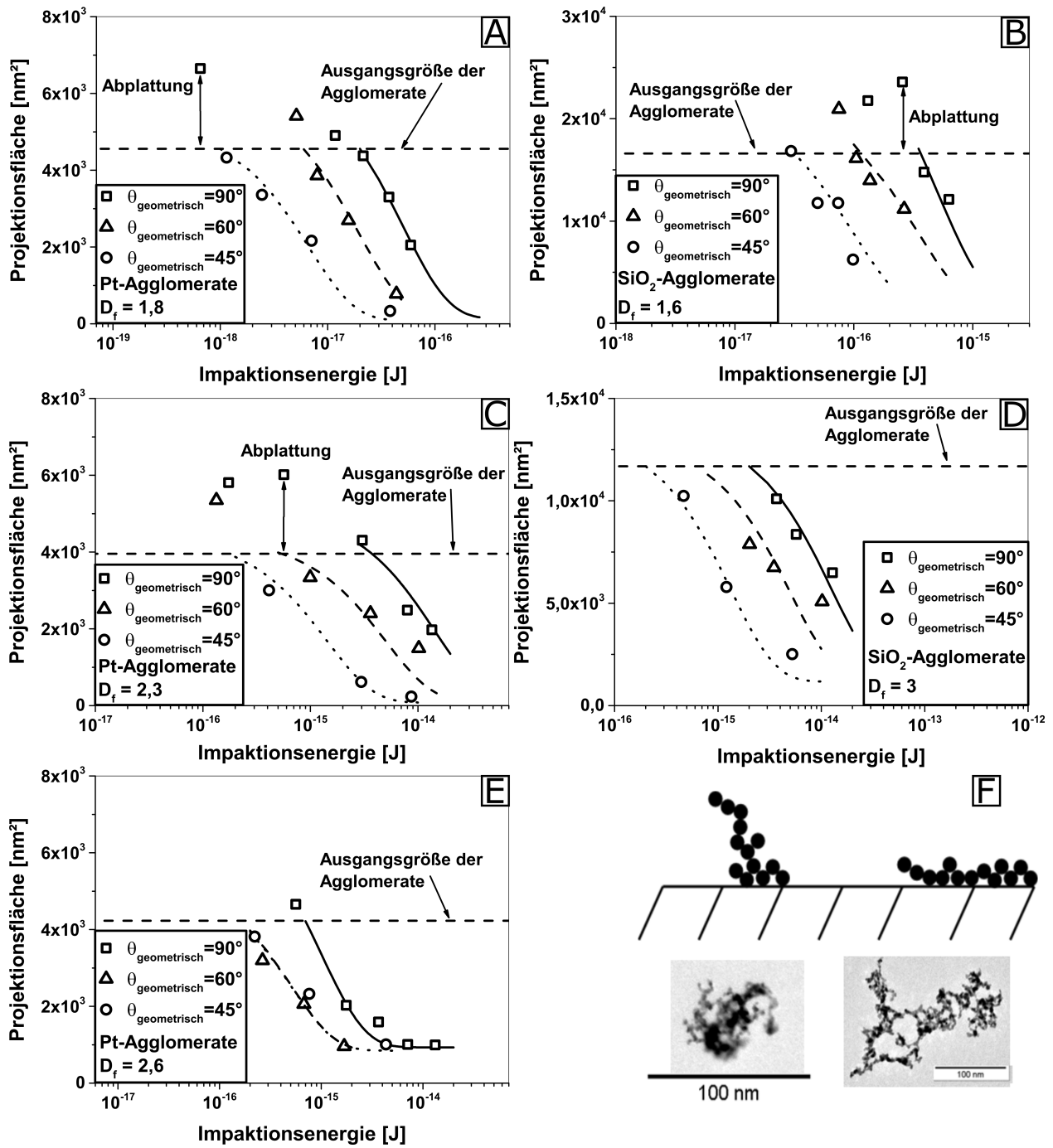


Abbildung 4.9: Mittlere Projektionsfläche der unter verschiedenen Winkeln impaktierten Agglomerate bestehend aus Pt-Primärpartikeln ($x_{\text{PP}}=7\text{nm}$) mit einem ursprünglichen Mobilitätsdurchmesser von $x_{\text{m}}=70\text{nm}$ und einer fraktalen Dimension von A) $D_f=1,8$; C) $D_f=2,3$; E) $D_f=2,6$; und Agglomerate bestehend aus SiO_2 -Primärpartikeln mit einer fraktalen Dimension von B) $D_f=1,6$; D) $D_f=3$. Die Linien entsprechen den Fit-Funktionen nach Gleichungen 2.42 und 2.41; F) schematische Darstellung der Abplattung bei geringen Impaktionsenergien; Daten übernommen aus Gensch und Weber (2014) und Gensch und Weber (2017b)

wohl offen-strukturierte Agglomerate optisch transparent sind (Bushell et al., 2002), kann es zu geringen Abschattungseffekten durch Äste kommen, die vom Netz absteigen (vgl. Abb.4.9 F). Bei geringen Impaktionsgeschwindigkeiten werden diese Äste auf das TEM-Netz gedrückt, was zu einer Vergrößerung der Projektionsfläche führt. Neben dem Umklappen der Äste sind auch Restrukturierungen der Agglomerate für die Erhöhung der Projektionsfläche verantwortlich. Nach Tong et al. (2009) können lockere Agglomerate größere Umstrukturierungen erfahren, bevor sie fragmentieren. Während der Umstrukturierung werden sowohl vorhandene interpartikuläre Bindungen gebrochen als auch neue gebildet. Mit der Bildanalyse nach dem Impaktionsprozess kann nicht zwischen neu geformten und gebrochenen Bindungen unterschieden werden, weshalb der Einsatz der Fragmentierung bei der Energie definiert wird, ab der die mittlere Projektionsfläche der Fragmente die Fläche der Ausgangsagglomerate unterschreitet. Bei den sphärischen Agglomeraten aus SiO_2 -Primärpartikeln und den Agglomeraten aus Pt-Primärpartikeln mit $D_f=2,6$ wird keine Umstrukturierung beobachtet, was in Übereinstimmung mit Kapitel 4.3.3 ist.

Weiterhin ist ein Einfluss des Impaktionswinkels zu erkennen. Mit kleiner werdendem Impaktionswinkel (zunehmender Schräge) nimmt die Fragmentgröße ab und die Einsatzenergie verringert sich. Dies wird für alle untersuchten Agglomerate beobachtet. Die erreichten Fragmentgrößen sind bei den Agglomeraten aus Pt-Primärpartikeln etwas größer als die Primärpartikel. Bei den Agglomeraten mit einer $D_f=2,6$ sind die erreichten Fragmentgrößen größer als bei den anderen beiden Strukturen. Dies kann auf leichte Sinterungseffekte während der thermischen Umstrukturierung zurückgeführt werden, die durch die etwas höheren Ofentemperaturen entstehen können. Außerdem kann bei diesen Agglomeraten kein großer Unterschied zwischen den geometrischen Impaktionswinkeln von 45° und 60° beobachtet werden. Bei den Agglomeraten aus SiO_2 -Primärpartikeln wird im untersuchten Impaktionsenergiebereich keine finale Fragmentgröße erreicht. Ein geringerer Impaktionswinkel führt ebenfalls zu einer stärkeren Größenabnahme.

In Abbildung 4.10 ist der Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit der volumenspezifischen Impaktionsenergie für die senkrechte Impaktion gezeigt. Die Symbole entsprechen den Messwerten und die Linien der Weibull-Statistik nach Gleichung 2.42. Aus der Zerkleinerung von Einzelpartikeln ist bekannt, dass der Durchmesser der Fragmente von der volumenspezifischen Zerkleinerungsenergie abhängt (Peukert et al., 2015). Als Maß für die Zerkleinerung wird der Fragmentierungsgrad verwendet, der von der Fragmentgröße abhängt (vgl. Gl.2.41), weshalb hier der Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit der volumenspezifischen Impaktionsenergie aufgetragen wird. Die volumenspezifische Impaktionsenergie für Agglomerate wird aus der effektiven Dichte der Agglomerate und der Impaktionsgeschwindigkeit berechnet, $E_v=1/2 \cdot \rho_{\text{Aggl}} \cdot u_{\text{Imp}}^2$. Im Gegensatz zur vorherigen Darstellung wird die volumenspezifische Impaktionsenergie der offen-strukturierten Agglomerate mit der effektiven

Agglomeratdichte berechnet und nicht mit der Primärpartikeldichte. Dabei liegt folgende Annahme zugrunde. Bei der Fragmentierung wird die Energie auf das Agglomerat übertragen, die sich aus der Impaktionsgeschwindigkeit und der Agglomeratmasse zusammensetzt. Das Agglomerat wird als Container mit dem Agglomeratvolumen betrachtet, in dem die Impaktionsenergie während der Kollision eingebracht wird. Aus Abbildung 4.10 ist zu erkennen, dass der Fragmentierungsgrad mit der Weibull-Statistik für die untersuchten Agglomeratstrukturen beschrieben werden kann. Der Parameter k_{90} sowie die aus der volumenspezifischen Einsatzenergie resultierende Einsatzgeschwindigkeit $v_{\text{Einsatz},90}$ sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Sowohl der Parameter k_{90} als auch die Einsatzgeschwindigkeit hängen von der fraktalen Dimension ab. Bei den Agglomeraten aus Pt-Primärpartikeln besitzen die Agglomerate mit einer fraktalen Dimension von $D_f=2,6$ die geringste Einsatzgeschwindigkeit und volumenspezifische Einsatzenergie, obwohl sie aufgrund ihrer Struktur die höchste mechanische Stabilität besitzen sollten. Während der thermischen Umstrukturierung erhöht sich nicht nur die fraktale Dimension sondern auch die Anzahl der interpartikulären Bindungen, wodurch die mechanische Stabilität der Agglomerate erhöht wird, wie in Kapitel 2.1 beschrieben. Die höheren Einsatzgeschwindigkeiten der Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln mit einer fraktalen Dimensionen von $D_f=1,8$ und $D_f=2,3$ kann durch die Definition des Einsatzpunktes der Fragmentierung erklärt werden. Wie oben beschrieben, wird der Einsatz der Fragmentierung bei der Energie definiert, bei der die Fragmentfläche unter die Projektionsfläche der Ausgangsagglomerate fällt, also eine „echte“ Zerkleinerung stattfindet. Durch die auftretende Umstrukturierung der Agglomerate steigt die benötigte Energie, um die Agglomerate unter die Ausgangsgröße zu zerkleinern, an, selbst wenn die Umstrukturierung bereits bei geringen Impaktionsenergien beginnt (vgl. Kap.4.3.3). Der Parameter k_{90} , der den Anstieg des Fragmentierungsgrades mit steigender volumenspezifischer Impaktionsenergie beschreibt, ist für die Agglomerate mit einer fraktalen Dimensionen von $D_f=2,6$ am größten. Higashitani und Iimura (1998) stellten ebenfalls fest, dass Agglomerate mit höheren fraktalen Dimensionen eine höhere Zunahme der Fragmentierung mit steigender Dispergierungsenergie aufweisen. Der im Vergleich geringere Anstieg des Fragmentierungsgrades mit steigender Impaktionsenergie der Agglomerate mit einer fraktalen Dimensionen von $D_f=1,8$ und $D_f=2,3$ kann ebenfalls durch das Umstrukturierungsvermögen erklärt werden. Während der Fragmentierung werden die einzelnen Primärpartikel gegeneinander verschoben bis es zum Bruch der interpartikulären Bindungen kommt. Dabei kann es jedoch sein, dass auch neue Bindungen entstehen, was zu einem reduzierten Anstieg des Fragmentierungsgrades führt. Die Einsatzgeschwindigkeit bzw. volumenspezifische Einsatzenergie ist für die dichter-strukturierten Agglomerate aus SiO_2 -Primärpartikeln ($D_f=3$) ebenfalls geringer und der Anstieg der Fragmentierung (Parameter k) größer im Vergleich zu den offen-strukturierten Agglomeraten. Wie bei den Agglomeraten aus Pt-Primärpartikeln kann auch hier die höhere Einsatzenergie

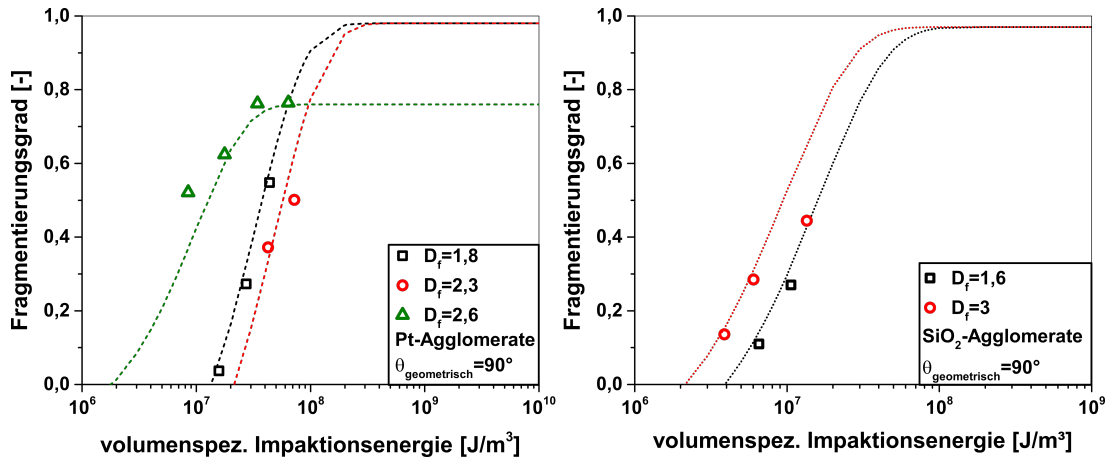


Abbildung 4.10: Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit der volumenspezifischen Impaktionsenergie für Agglomerate bestehend aus links: Pt-Primärpartikeln und rechts: SiO₂-Primärpartikeln bei senkrechter Impaktion $\theta_{\text{geometrisch}}=90^\circ$

und der geringere Anstieg des Fragmentierungsgrades für die offen-strukturierten Agglomerate auf die Umstrukturierung zurückgeführt werden. Aufgrund der Ergebnisse kann vermutet werden, dass die Fragmentierung der Agglomerate nicht nur von der mechanischen Stabilität abhängt, sondern auch vom Umstrukturierungsvermögen bestimmt wird. Das Umstrukturierungsvermögen hängt von der Anzahl der interpartikulären Bindungen vor der Impaktion ab, die die mechanische Stabilität bestimmen, und von der Anzahl möglicher neuer Bindungen. Diese ist proportional zur Packungsdichte der Agglomerate. Eine höhere Anzahl von Primärpartikeln erhöht die Kollisionswahrscheinlichkeit, was zu einer höheren Anzahl möglicher neuer Bindungen führt. Die Abwesenheit von Umstrukturierung bei den dichter-strukturierten Agglomeraten deutet daraufhin, dass bei hohen Packungsdichten keine Verschiebung der Primärpartikel untereinander aufgrund der hohen Anzahl an Primärpartikeln in der unmittelbaren Umgebung möglich ist.

In Tabelle 4.3 sind die experimentell bestimmten volumenspezifischen Einsatzennergien mit theoretisch berechneten Adhäsionsenergien sowie deren Verhältnis aufgeführt. Die Berechnung der theoretischen Adhäsionsenergien erfolgte mit verschiedenen Modellen. Die volumenspezifische Adhäsionsenergie zwischen zwei Primärpartikeln wird nach dem Hamaker-Modell ohne Berücksichtigung der JKR und DMT-Modelle berechnet, da die mechanischen Konstanten für Nanopartikel von den Bulkwerten abweichen können. Der Tabor-Parameter, der für die Pt-Partikel $\omega = 0,19$ und für die SiO₂-Partikel $\omega = 0,11$ beträgt, deutet allerdings daraufhin, dass bei der Verwendung von Kontaktmodellen eher das DMT-Modell anzuwenden ist. Kleine Taborparameter korrelieren mit Partikeln, die einen großen Elastizitätsmodul und geringe Oberflächenenergie besitzen. Um die nach Gleichung 2.3 berechnete Adhäsionsenergie mit der volumenspezifischen Einsatzenenergie vergleichen zu können, wird die berechnete Adhäsionsenergie auf das Agglomeratvolumen bezogen. Daraus resultiert die Energiedichte, die notwendig ist, um eine interpartikuläre Bindung im Agglomeratvo-

Tabelle 4.3: Parameter k_{90} und $v_{\text{Einsatz},90}$ nach Gleichung 2.42 der untersuchten Agglomerate für $\theta_{\text{geometrisch}}=90^\circ$

	ρ_{Aggl} [kg/m ³]	k_{90} [m ³ /J]	$v_{\text{Einsatz},90}$ [m/s]	$E_{v,\text{Einsatz}}/$ $E_{v,\text{Ham}}$	$E_{v,\text{Einsatz}}/$ ($c_n \cdot E_{v,\text{Bache}}$)
Pt	2268	$3 \cdot 10^{-8}$	110,9	$2,23 \cdot 10^4$	$1,64 \cdot 10^2$
$D_f = 1,8$					
Pt	3108,0	$2 \cdot 10^{-8}$	118,0	$2,82 \cdot 10^4$	$1,87 \cdot 10^2$
$D_f = 2,3$					
Pt	6268,4	$1 \cdot 10^{-7}$	24,1	$2,6 \cdot 10^3$	7,7
$D_f = 2,6$					
SiO ₂	463,4	$6 \cdot 10^{-8}$	129,8	$3,31 \cdot 10^4$	$1,23 \cdot 10^3$
$D_f = 1,6$					
SiO ₂	1608	$1 \cdot 10^{-7}$	52,0	$1,52 \cdot 10^4$	100
$D_f = 3$					

lumen zu brechen ($E_{v,\text{Ham}}$). Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, hängt die Agglomeratfestigkeit von der Agglomeratgröße ab. Mit dem Modell von Bache (2004) kann die volumenspezifische Energie berechnet werden, die für das Fragmentieren einer bestimmten Agglomeratgröße benötigt wird (vgl. Gl.2.20 und Gl.2.21). Weiterhin wird die Abhängigkeit der mechanischen Stabilität von der fraktalen Dimension berücksichtigt. Aus den experimentell bestimmten Werten kann mit Gleichung 2.20 und Gleichung 2.21 zurück auf die wirkende Haftenergie zwischen den Primärpartikeln gerechnet werden, wofür allerdings die Koordinationszahl benötigt wird ($c_n \cdot E_{v,\text{Bache}}$). Die Koordinationszahl der untersuchten Agglomerate wurde nicht bestimmt. Zur Berechnung der Adhäsionsenergie zwischen zwei Primärpartikeln wird ebenfalls das Hamaker-Modell verwendet. Die verwendeten Hamaker-Konstanten sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Die bestimmten volumenspezifischen Einsatzenergien sind sowohl für die Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln als auch für die Agglomerate aus SiO₂ Primärpartikeln um ein Vielfaches höher als die nach dem Hamaker und Bache-Modell berechneten Energien. Höhere Einsatzenergien im Vergleich zur Haftenergie zwischen zwei Primärpartikeln wurden auch in den Untersuchungen von Wernet et al. (2015), Seipenbusch et al. (2007) und Froeschke et al. (2003) für offen-strukturierte Agglomerate festgestellt. Seipenbusch et al. (2007) und Wernet et al. (2015) fanden eine Erhöhung der Einsatzenergie für Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln, die ungefähr um den Faktor 50 über der theoretischen Haftenergie nach van-der-Waals liegt. Mögliche Ursachen dafür liegen in der hohen Oberflächenreinheit von Pt-Partikeln, die selbst bei Raumtemperatur zu leichten Versinterungen führen kann (Seipenbusch et al., 2007). Außerdem kann Energie durch Verformung der Partikel und des Substrats dissipiert werden (Wernet et al., 2015). Die in dieser Arbeit bestimmte volumenspezifische Einsatzenergie für Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln liegt um den Faktor 22300 höher als die Haftenergie nach Hamaker bezogen auf das Agglomeratvolumen. Beim Vergleich der kinetischen

Einsatzenergie mit der Haftenergie nach Hamaker zeigt sich, dass die bestimmte Einsatzenergie um den Faktor 144 höher ist. Die hier bestimmte höhere Abweichung im Vergleich zu Seipenbusch et al. (2007) und Wernet et al. (2015) kann auf die verschiedenen Vorgehensweisen zur Bestimmung des Fragmentierungsgrades zurückgeführt werden. Seipenbusch et al. (2007) und Wernet et al. (2015) zählten anhand von TEM-Aufnahmen direkt die gebrochenen Bindungen aus. Mit dieser Methode ist es nicht möglich, eventuelle Umstrukturierungen, die zu einer höheren Einsatzenergie führen, zu detektieren. Froeschke et al. (2003) fanden eine um den Faktor 5 erhöhte Einsatzenergie für Silber(Ag)-Primärpartikel. Seipenbusch et al. (2007) untersuchten ebenfalls die Fragmentierung von Agglomeraten aus Ag-Primärpartikeln. Die bestimmten Einsatzenergien stimmten dabei mit den theoretisch berechneten Werten überein (Seipenbusch et al., 2007). Die Diskrepanz zwischen diesen beiden Studien kann wiederum auf die unterschiedlichen Methoden für die Bestimmung des Fragmentierungsgrades zurückgeführt werden. Froeschke et al. (2003) bestimmten den Fragmentierungsgrad mit der mittleren Projektionsfläche der Fragmente, wie es auch in der vorliegenden Arbeit gemacht wurde.

Die Berechnung der theoretischen volumenspezifischen Einsatzenergie mit dem Modell von Bache (2004) liefert geringere Abweichungen zur experimentell ermittelten volumenspezifischen Einsatzenergie. Da die Koordinationszahl nicht bekannt ist, kann der exakte Wert nicht bestimmt werden. Koordinationszahlen von $c_n > 1$ führen zu geringeren Abweichungen. Neben der unbekannten Koordinationszahl können die Abweichungen von weiteren Faktoren hervorgerufen werden. Die Materialparameter können für Nanopartikel von den Bulkwerten abweichen (Rennecke und Weber, 2014, Nowak et al., 2010). Die Oberflächenenergien von SiO_2 variieren zwischen $0,259\text{J/m}^2$ für eine Siloxan-Oberfläche und $0,129\text{J/m}^2$ für eine Silanol-Oberfläche (Brunauer et al., 1956). Welche Oberflächenmodifikation die SiO_2 -Partikel besaßen, wurde nicht bestimmt. Durch die gewählten Synthesen befand sich Wasserdampf in der Gasatmosphäre, der auf den SiO_2 -Partikel adsorbieren kann. Aufgrund der Verweilzeit der Partikel im Ausgleichsrohr hinter der kritischen Düse in einer Niederdruckatmosphäre kann ein Teil der adsorbierten Wassermoleküle wieder desorbieren, was eine Abschätzung der Oberflächenmodifikation schwierig macht.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Agglomerate untereinander zeigt, dass die Agglomerate mit der jeweils höchsten fraktalen Dimension die geringsten Abweichung zu den theoretisch berechneten volumenspezifischen Energien haben, was ebenfalls auf die nicht vorhandene Umstrukturierung zurückgeführt werden kann.

Wie aus Abbildung 4.9 hervorgeht, beeinflusst der Impaktionswinkel die Fragmentierung der Agglomerate. Um herauszufinden, welche Geschwindigkeitskomponente die Fragmentierung bei der schrägen Impaktion bestimmt, wird der Fragmentierungsgrad als Funktion der tangentialen und der normalen Geschwindigkeit aufgetragen (vgl. Abb.4.11). Die tangentielle Geschwindigkeitskomponente wurde hierbei aus

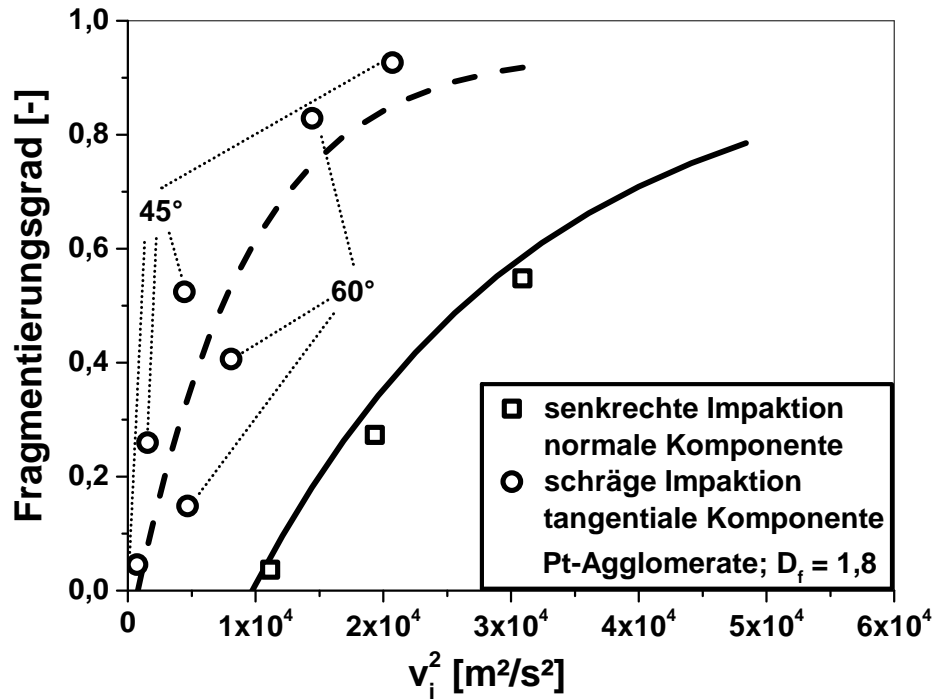


Abbildung 4.11: Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit der tangentialen und normalen Geschwindigkeitskomponente für Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln mit $D_f=1,8$. Die Werte für die senkrechte Impaktion entsprechen einem geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}}=90^\circ$; adaptiert aus Gensch und Weber (2017b)

der Gesamtgeschwindigkeit bei der Impaktion und dem effektiven Impaktionswinkel berechnet ($v_{\text{tang}} = u_{\text{Imp}} \cdot \cos(\theta_{\text{effektiv}})$). Die Gesamtgeschwindigkeit bei der Impaktion wurde mit dem Modell von Rennecke und Weber (2013b) und den in Kapitel 4.3.1 bestimmten Parametern kalkuliert. Durch die Korrektur der geometrischen Impaktionswinkel auf die effektiven Impaktionswinkel ist der Fragmentierungsgrad unabhängig vom geometrischen Impaktionswinkel, wie in Abbildung 4.11 gezeigt ist. Hier ist der Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit der jeweiligen Geschwindigkeitskomponente für Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln mit einer fraktalen Dimension von $D_f=1,8$ dargestellt. Der Fragmentierungsgrad für die normale Geschwindigkeitskomponente entspricht dabei dem Fragmentierungsgrad bei einem geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}}=90^\circ$. Wie aus der Abbildung hervorgeht, setzt die Fragmentierung bei der schrägen Impaktion bereits bei geringeren Geschwindigkeiten ein. Der Anstieg des Fragmentierungsgrades in Abhängigkeit der tangentialen Geschwindigkeit ist stärker als bei der normalen Geschwindigkeitskomponente. Dies deutet daraufhin, dass das Wirken einer tangentialen Geschwindigkeitskomponente bei den untersuchten Agglomeraten zu einer effektiveren Fragmentierung führt. Da die Fragmentierung bei der schrägen Impaktion von der tangentialen Geschwindigkeitskomponente abhängt, muss die Weibull-Statistik nach Gleichung 2.42 unter Verwendung der tan-

gentialen volumenspezifischen Impaktionsenergie modifiziert werden (vgl. Gl.4.2).

$$FG = FG_0 \cdot \left[1 - \exp \left(-k_{\text{tang}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \rho_{\text{Aggl}} \cdot (v_{\text{tang}}^2 - v_{\text{tang,Einsatz}}^2) \right) \right] \quad (4.2)$$

Hierbei ist v_{tang} die tangentielle Impaktionsgeschwindigkeit, $v_{\text{tang,Einsatz}}$ die tangentielle Einsatzgeschwindigkeit für Fragmentierung, die mit der mechanischen Stabilität bei schräger Impaktionsbeanspruchung korreliert. k_{tang} ist der Weibull-Parameter, der den Anstieg des Fragmentierungsgrades in Abhängigkeit der tangentialen Impaktionsenergie wiedergibt, und ρ_{Aggl} ist die effektive Agglomeratdichte. Die Anwendung von Gleichung 4.2 auf die experimentell bestimmten Fragmentierungsgrade ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Der Fragmentierungsgrad ist hierbei als Funktion des Exponenten von Gleichung 4.2 dargestellt. Bei Verwendung von Gleichung 4.2 liegen die Fragmentierungsgrade der untersuchten Agglomerate bis auf die sphärischen Agglomerate aus SiO_2 -Primärpartikeln auf einer Kurve, was die Anwendbarkeit von Gleichung 4.2 zeigt. Die Abweichung der sphärischen Agglomerate könnte durch eine Änderung der Bewegungsart erklärt werden. Im Gegensatz zu fraktalen Agglomeraten können runde bzw. sphärische Partikel bei der schrägen Impaktion über das Substrat sowohl rollen als auch rutschen (Wu et al., 2009), (vgl. Kap.2.4.2). Die Bewegungsart beeinflusst die Belastung, die auf die Agglomerate während der Impaktion wirkt. Wenn das impaktierende Agglomerat auf dem Substrat anhaftet, bildet sich ein Geschwindigkeitsgradient aus, der zu einer Scherbelastung führt (Tong et al., 2009). Aufgrund der geringen Abmessungen der Agglomerate herrschen hohe Scherraten, was die Fragmentierung der Agglomerate zur Folge hat. Rollen die Agglomerate über das Substrat, bildet sich kein Geschwindigkeitsgradient aus, was zu einer anderen Belastung führt und dadurch die Fragmentierung beeinflusst.

Aus den gemessenen Fragmentierungsgraden kann die tangentielle Einsatzenergie für Fragmentierung und der Parameter k_{tang} bestimmt werden, siehe Tabelle 4.4. Für die untersuchten Agglomerate sind die tangentialen Einsatzgeschwindigkeiten geringer und die Weibull-Parameter höher als bei der senkrechten Impaktion, was wiederum auf eine effektivere Fragmentierung bei schräger Impaktion hinweist. Beim Vergleich der Agglomerate untereinander zeigt sich der gleiche Verlauf wie bei der senkrechten Impaktion. Bei den Agglomeraten aus Pt-Primärpartikeln besitzen die Agglomerate mit einer fraktalen Dimension von $D_f=2,6$ die geringste Einsatzgeschwindigkeit. Aus den Projektionsflächen ist zu erkennen, dass bei einem geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}}=60^\circ$ die Agglomerate mit einer fraktalen Dimension von $D_f=1,8$ und $D_f=2,3$ umstrukturieren, was wiederum zu einer erhöhten Einsatzgeschwindigkeit und zu einem verringertem Anstieg des Fragmentierungsgrades mit zunehmender tangentialer Impaktionsgeschwindigkeit führen kann. Tong et al. (2009) haben in numerischen Rechnungen gezeigt, dass lockere Agglomerate während der Impaktion Verformungen aufweisen. Ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Einsatzenergien nach den oben genannten Modellen zeigt, dass die Abweichun-

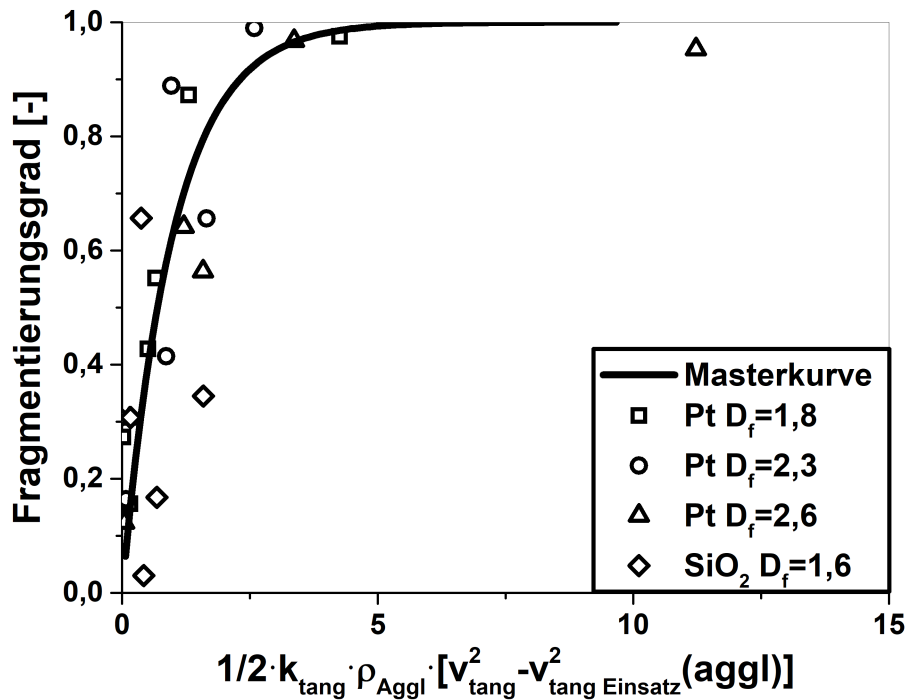


Abbildung 4.12: Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit des Ausdrucks im Exponenten von Gl.4.2

gen geringer als bei der senkrechten Impaktion sind. Für die Agglomerate aus SiO_2 -Primärpartikeln tritt die höchste Abweichung auf, was wiederum durch die o.g. Unsicherheiten der vorliegenden Oberflächenmodifikation hervorgerufen werden kann. Die geringste Abweichung tritt bei den Agglomeraten aus Pt-Primärpartikeln mit einer fraktalen Dimension von $D_f=2,6$ auf. Der Wert von 2,5 entspricht ungefähr der Koordinationszahl von 2,8, die Weber und Friedlander (1997a) für Agglomerate aus Ag-Primärpartikeln mit einer fraktalen Dimension von $D_f=2,7$ experimentell für den selben Umstrukturierungsmechanismus bestimmt haben.

Neben dem Fragmentierungsgrad, der die Größenreduktion beschreibt, können auch die Fragmentgrößenverteilungen analysiert werden. Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, rufen verschiedene Bruchmechanismen unterschiedliche Fragmentgrößen-

Tabelle 4.4: Parameter k_{tang} und $v_{\text{tang,Einsatz}}$ sowie k_{90} und $v_{\text{Einsatz,90}}$ der untersuchten Agglomerate bei schräger Impaktion und das Verhältnis der volumenspezifischen Einsatzenergie zur volumenspezifischen Haftenergie

Agglomerate	k_{tang} [m ³ /J]	$v_{\text{tang,Einsatz}}$ [m/s]	k_{90} [m ³ /J]	$v_{\text{Einsatz,90}}$ [m/s]	$E_{\text{tang,Einsatz}}/E_{\text{v,Ham}}$	$E_{\text{tang,Einsatz}}/(c_n \cdot E_{\text{v,Bache}})$
Pt 1,8	$1 \cdot 10^{-7}$	28,1	$3 \cdot 10^{-8}$	110,9	1428,9	36
Pt 2,3	$1 \cdot 10^{-7}$	53,9	$2 \cdot 10^{-8}$	118,0	5825,2	20,7
Pt 2,6	$5 \cdot 10^{-7}$	18,5	$1 \cdot 10^{-7}$	24,1	1530,7	2,5
SiO_2 1,6	$6 \cdot 10^{-7}$	60,7	$6 \cdot 10^{-8}$	129,8	7249,7	269,9
SiO_2 3;60°	$1 \cdot 10^{-7}$	28	$1 \cdot 10^{-7}$	52	3157,1	29,1
SiO_2 3;45°	$9 \cdot 10^{-7}$	19,8	$1 \cdot 10^{-7}$	52	1578,7	14,6

verteilungen hervor. In Abbildung 4.13 sind exemplarische Fragmentgrößenverteilungen der untersuchten Agglomerate für einen geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}}=45^\circ$ bei verschiedenen Impaktionsenergien gezeigt. Die Fragmentgrößenverteilungen der anderen Impaktionswinkel befinden sich im Anhang. Sie zeigen allerdings den selben Verlauf mit steigender Impaktionsenergie. Die Agglomerate mit fraktalen Dimensionen von $D_f=1,6$, $D_f=1,8$, $D_f=2,3$ und $D_f=2,6$ weisen einen ähnlichen Verlauf mit steigender Impaktionsenergie auf. Bei niedrigen Impaktionsenergien entstehen kleinere Cluster, allerdings sind auch unbeschädigte Ausgangsagglomerate sowie größere Bruchstücke vorhanden. Die breiten Größenverteilungen der kleineren Cluster und das Vorhandensein von einzelnen Primärpartikeln deuten auf eine Desintegration der fragmentierten Bereiche hin. Hierbei entstehen aus einem Ausgangsagglomerat kleinere Fragmente und größere Restagglomerate (Thornton und Liu, 2004). Die untersuchten fraktalen Agglomerate bestehen aus Bereichen unterschiedlicher Primärpartikeldichte (vgl. Abb.4.13 F), die mit wenigen interpartikulären Kontakten mit dem Restagglomerat verbunden sind. Diese Bindungen brechen aufgrund der geringeren Stabilität voraussichtlich zuerst und die separierten Bereiche desintegrieren. Mit steigenden Impaktionsenergien werden die Fragmentgrößenverteilungen homogener. Die Schulter, die sich bei geringen Impaktionsenergien ausbildet, verschwindet, da die Menge der kleineren Cluster und Primärpartikel zunimmt. Allerdings sind auch noch größere Restagglomerate und Ausgangsagglomerate vorhanden, die zu einer breiten Größenverteilung führen. Bei den höchsten Impaktionsenergien verschieben sich die Fragmentverteilungen zu kleineren Größen. Es sind keine Ausgangsagglomerate mehr vorhanden und die Anzahl der kleineren Cluster und Primärpartikel steigt weiter an. Die sphärischen Agglomerate zeigen ein anderes Bruchmuster. Bei Einsetzen der Fragmentierung verschieben sich die Fragmentverteilungen mit steigender Impaktionsenergie zu kleineren Größen. Dabei fragmentieren die sphärischen Agglomerate in nahezu gleich große Fragmente, was sich von den fraktalen Agglomeraten unterscheidet. Die Breite der Verteilung verändert sich nicht wesentlich, was auf „fracturing“ hindeutet.

Die beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass die mittels Impaktion erzeugten Beanspruchungen eine Fragmentierung der Agglomerate zur Folge haben und die schräge Impaktion zu einer effektiveren Fragmentierung führt.

4.3.3 Abspringen

Im Folgenden sollen die experimentellen Ergebnisse zum Abspringen der Agglomerate beschrieben und diskutiert werden. Die Ausführungen zum Abspringen bei senkrechter Impaktion wurden bereits im Paper „Rebound Behavior of Nanoparticle-Agglomerates“; Gensch und Weber (2017a) veröffentlicht. Für den Vergleich mit Einzelpartikeln werden zunächst die Ergebnisse der Einzelpartikel behandelt und im Anschluss wird auf die Agglomerate eingegangen.

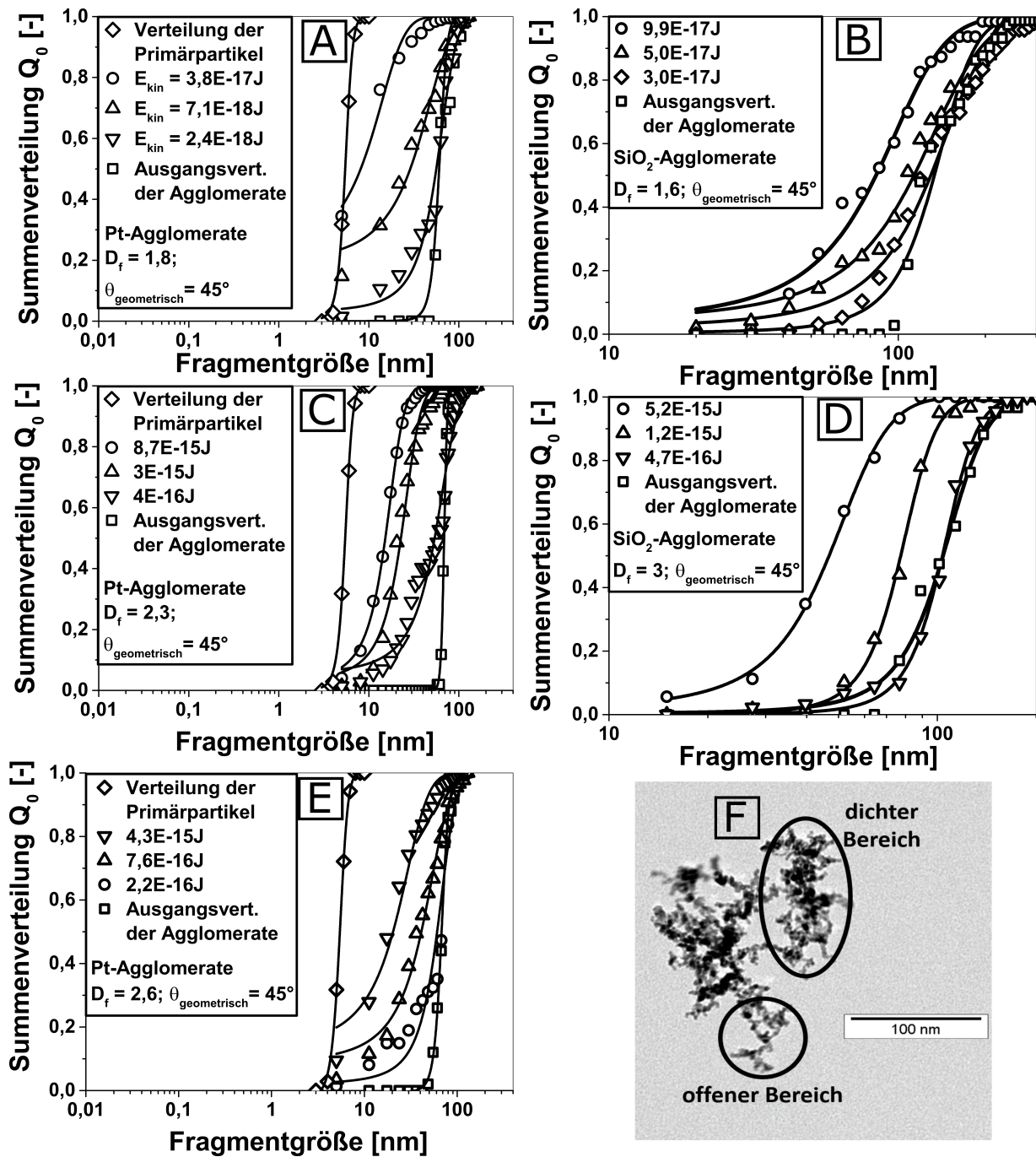


Abbildung 4.13: Fragmentgrößenverteilungen für verschiedene Impaktionsenergien bei einem Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}} = 45^\circ$ von A) Pt-Agglomerate mit $D_f = 1,8$; B) SiO_2 -Agglomerate mit $D_f = 1,6$; C) Pt-Agglomerate mit $D_f = 2,3$; E) Pt-Agglomerate mit $D_f = 2,6$; D) SiO_2 -Agglomerate $D_f = 3$; F) TEM-Aufnahme eines Pt-Agglomerates mit Bereichen unterschiedlicher Primärpartikeldichte; übernommen aus Gensch und Weber (2017b)

Einzelpartikel

Die Bounced Fraction für 25 nm Pt-Einzelpartikel bei der Impaktion auf ein Glimmer-Substrat ist exemplarisch in Abbildung 4.14 dargestellt. Trotz der Ähnlichkeit mit dem Restitutionskoeffizienten (vgl. Abb.2.7) gibt es signifikante Unterschiede, die im Folgenden diskutiert werden. Die Bounced Fraction gibt an, welcher Anteil der Partikel wieder vom Substrat abspringt, wohingegen der Restitutionskoeffizient das Verhältnis von Abspringgeschwindigkeit zur Impaktionsgeschwindigkeit ist. Da die Abspringgeschwindigkeit nicht gemessen wurde, konnte der Restitutionskoeffizient nicht bestimmt werden. Aus der Bounced Fraction können die Übergänge von Abspringregime I zu Regime II (v_{crit}) und von Regime II zu Regime III (v_Y) bestimmt werden (vgl. Abb.2.7). Bei Überschreiten der kritischen Impaktionsgeschwindigkeit nimmt die Bounced Fraction mit steigender Impaktionsgeschwindigkeit zu. Eine Bounced Fraction von $BF=1$ bedeutet, dass alle impaktierenden Partikel wieder abspringen. Aufgrund von Ladungseffekten können auch Bounced Fractions größer 1 gemessen werden. Im gezeigten Fall durchläuft die Bounced Fraction mit steigender Impaktionsgeschwindigkeit ein Maximum. Die verringerte Anzahl an abspringenden Partikeln bei höheren Impaktionsgeschwindigkeiten wird auf das Einsetzen von plastischer Verformung zurückgeführt. Aus der Position des Maximums kann die Fließgrenze bestimmt werden. Allerdings entspricht die aus dem Maximum der Bounced Fraction bestimmte Impaktionsgeschwindigkeit nicht der Impaktionsgeschwindigkeit der Partikel in der Mitte des Freistrahls, bei denen plastische Verformung zuerst einsetzt. Die experimentell bestimmte Bounced Fraction ist die Summe der abspringenden Partikeln aus allen radialen Positionen (vgl. Abb.4.14 rechts). Die berechnete Geschwindigkeit nach dem Modell von Rennecke und Weber (2013b) entspricht der Impaktionsgeschwindigkeit in der Mitte des Partikelstrahls. Eine Abnahme der gemessenen Bounced Fraction wird aber erst festgestellt, wenn die Menge der plastisch verformten Partikel in der Mitte des Partikelstrahls größer ist als die Menge an zusätzlich abspringenden Partikeln im Außenbereich. Dadurch kann die Impaktionsgeschwindigkeit, ab der plastische Verformung einsetzt, nicht exakt bestimmt werden. Da die plastische Verformung jedoch bei höheren Impaktionsgeschwindigkeiten einsetzt, werden die Partikel in die Mitte des Freistrahls fokussiert. Somit ist die Abweichung der Impaktionsgeschwindigkeit relativ gering. Für einen Impaktionsdruck von 12,5mbar, der mit einer Impaktionsgeschwindigkeit von ca. $u_{\text{Imp}}=50\text{m/s}$ korreliert, liegt die Abweichung im Bereich von 10%, wobei die Abweichung mit steigender Impaktionsgeschwindigkeit geringer wird. Aufgrund der geringen Abweichung wird hier angenommen, dass v_Y mit $v_{\text{max,BF}}$ angenähert werden kann. Weiterhin zeigen die gemessenen Bounced Fractions kein scharfes Maximum, sodass ein Bereich mit einer maximalen ($v_{Y,\text{max}}$) und minimalen ($v_{Y,\text{min}}$) Impaktionsgeschwindigkeit sowie der Impaktionsgeschwindigkeit bei der maximalen Bounced Fraction ($v_{\text{max,BF}}$) für das Einsetzen plastischer Verformung bestimmt wird. Die in Abbildung 4.16 D gezeigte Fließgrenze der Partikel korreliert zu $v_{\text{max,BF}}$ und

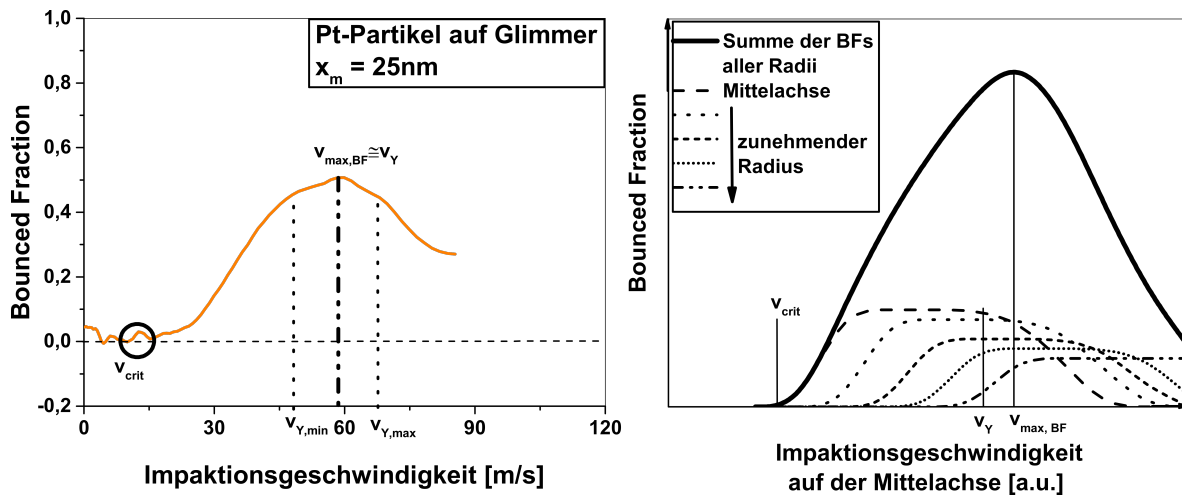


Abbildung 4.14: links: Bounced Fraction von Pt-Einzelpartikeln mit einer Größe von $x_m = 25\text{nm}$, die auf einem Glimmersubstrat bei einem Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}} = 90^\circ$ impaktieren, übernommen aus Gensch und Weber (2017a); rechts: Schematische Darstellung der überlagerten gemessenen Bounced Fractions aus den radialen Bounced Fractions, übernommen aus Gensch und Weber (2017a)

die gezeigten Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung, die aus $v_{Y,min}$ und $v_{Y,max}$ berechnet wurde. Die Position des Maximums kann auch durch Ladungsübertragung zwischen Partikel und Substrat aufgrund von Kontaktaufladung beeinflusst werden. Wie von Wang und John (1988b) für Partikel im Mikrometerbereich und von Rennecke und Weber (2014) für Partikel im Nanometerbereich gezeigt, werden Ladungen auf Partikel während der Impaktion übertragen. Die Untersuchungen von Rennecke und Weber (2014) beschränken sich auf Leiter-Leiter-Kombinationen. Dabei wurde festgestellt, dass bis zu 7 Ladungen auf impaktierende Pt-Partikel mit einer Größe von 20nm übertragen werden können. In dieser Arbeit war es nicht möglich, die Bounced Fractions hinsichtlich der übertragenen Ladungen zu korrigieren. Deshalb kann für Pt-Partikel, die auf ein Kupfersubstrat impaktieren, das Maximum der Bounced Fraction nicht mit dem Einsetzen plastischer Verformung korreliert werden. Für Glimmer als Substratmaterial, das ein Isolator ist, können mit dem Modell von Wang und John (1988b) die übertragenen Ladungen für die untersuchten Partikelgrößen abgeschätzt werden. Diese liegen im Bereich von 0,001 Elektronen, was unterhalb der Auflösung der verwendeten Elektrometer ist. Aufgrund der geringen Anzahl an übertragenen Elektronen ist es möglich, aus der Impaktionsgeschwindigkeit am Maximum der Bounced Fraction die Fließgrenze zu bestimmen. Für die Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit ergeben sich keine Probleme aus der Überlagerung der radialen Bounced Fraction, da die kritische Geschwindigkeit zuerst in der Mitte des Partikelstrahls erreicht wird.

Die Bounced Fractions der untersuchten Partikelgrößen für die unterschiedlichen Substrate sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Pt-Partikel zeigen bei der Impaktion auf Glimmer und Kupfer den gleichen Verlauf (vgl. Abb.4.15). Nach dem Überschreiten der kritischen Geschwindigkeit steigen die Bounced Fractions an. Mit steigen-

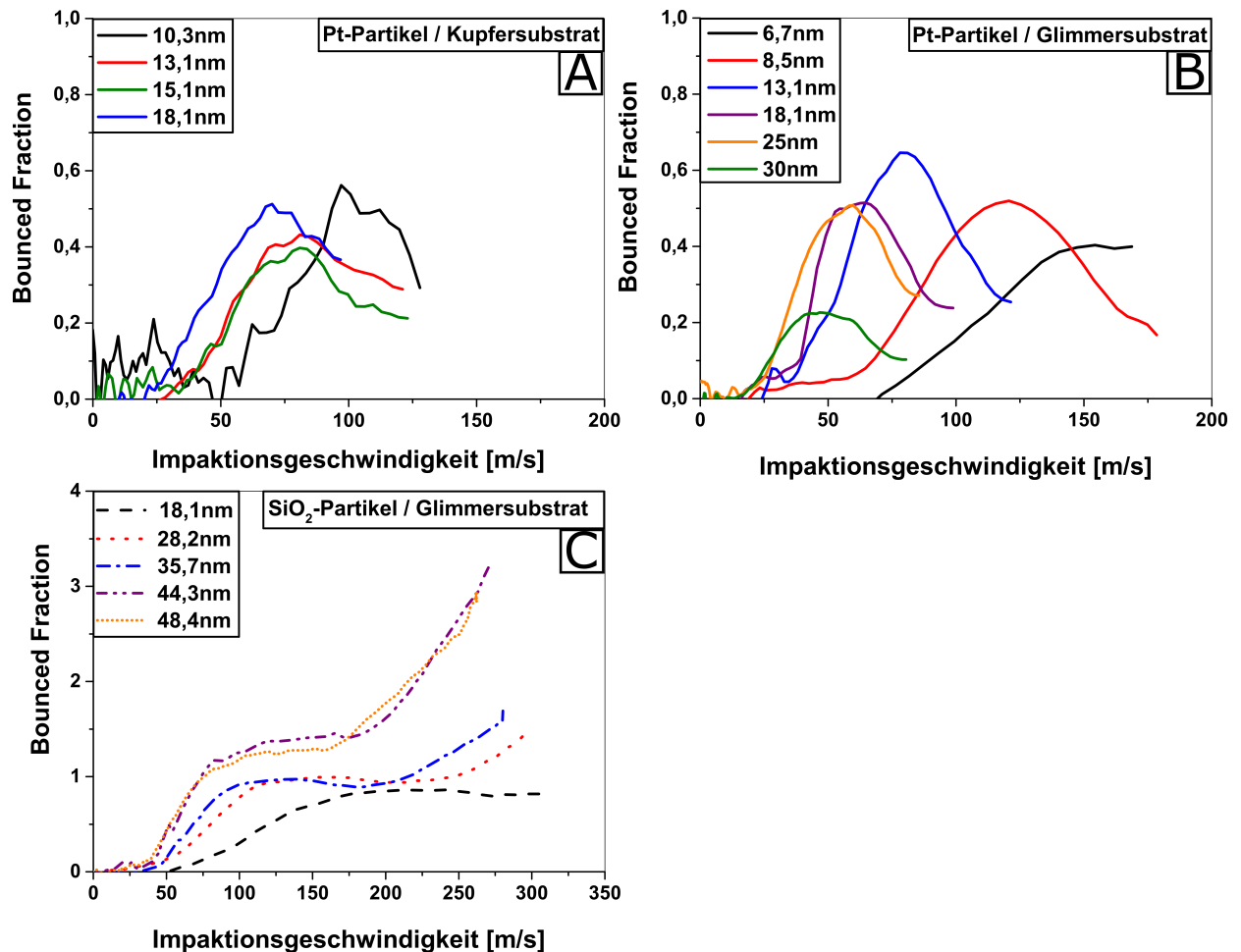


Abbildung 4.15: Bounced Fraction bei senkrechter Impaktion von Einzelpartikeln mit verschiedenen Materialkombinationen: A) Pt-Partikel auf Kupfersubstrat; B) Pt-Partikel auf Glimmersubstrat, C) SiO₂-Partikel auf Glimmersubstrat; übernommen aus Gensch und Weber (2017a)

der Impaktionsgeschwindigkeit wird ein Maximum durchlaufen. Das Maximum verschiebt sich mit steigender Partikelgröße zu geringeren Geschwindigkeiten. Die kritische Geschwindigkeit nimmt mit steigender Partikelgröße ab. Die Bounced Fractions der SiO₂-Partikeln steigen ebenfalls nach dem Überschreiten der kritischen Geschwindigkeit an, bis ein Wert von 1 erreicht ist. Allerdings wird kein Maximum beobachtet. Bei höheren Impaktionsgeschwindigkeiten ist ein zweiter Anstieg zu erkennen, der zu $BF > 1$ führt. Eine mögliche Erklärung für diesen Anstieg ist eine Ladungsübertragung bei hohen Impaktionsgeschwindigkeiten. Die Einsatzgeschwindigkeit für die Kontaktaufladung nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu. Bei der kleinsten untersuchten Partikelgröße wird keine zusätzliche Aufladung bis zu einer Impaktionsgeschwindigkeit von 300 m/s beobachtet.

Die aus den Bounced Fractions bestimmten kritischen Geschwindigkeiten und die Einsatzgeschwindigkeit für plastische Verformung werden im Folgenden diskutiert. Die bestimmten kritischen Geschwindigkeiten für die jeweiligen Substrate und Partikelmaterialien sind in Abbildung 4.16 A, B und C gezeigt. Wie bereits erwähnt, führt eine Erhöhung der Partikelgröße zur Abnahme der kritischen Geschwindigkeit, wie es

Tabelle 4.5: Materialparameter der verwendeten Materialien

	Pt	Kupfer	Glimmer	SiO ₂
Hamaker-Konstante [J]	$2 \cdot 10^{-19}$ (1)	$4 \cdot 10^{-19}$ (2)	$1,35 \cdot 10^{-19}$ (3)	$6,5 \cdot 10^{-20}$ (3)
Oberflächenenergie [J/m ²]	2,691 (4)	1,934 (4)	0,149 (5)	0,259 (6)
E-Modul [N/m ²]	$170 \cdot 10^9$ (7)	$130 \cdot 10^9$ (8)	$171 \cdot 10^9$ (9)	$73 \cdot 10^9$ (10)
Poisson-Zahl	0,39 (7)	0,34 (8)	0,44 (11)	0,165 (10)
Fließgrenze [N/m ²]	$185 \cdot 10^6$ (7)	$76 \cdot 10^6$ (8)	$204 \cdot 10^6$ (11)	$1035 \cdot 10^6$ (10)
Dichte [kg/m ³]	20420	8960	2900	2100

(1) (Derjaguin et al., 1978), (2) (Lee et al., 2001), (3) (Israelachvili, 2011), (4) (Mezey und Giber, 1982), (5) (Christenson, 1993), (6) (Brunauer et al., 1956), (7) (manufacturer information Good-Fellow, 2016), (8) (Wang und John, 1988b), (9) (manufacturer information TedPella, 2016), (10) (manufacturer information AzoMaterials, 2016) für die Fließgrenze von SiO₂ ist eine Bereich von $690 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ - $1380 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ angegeben; (11) (Rennecke und Weber, 2013a)

von den in Kapitel 2.4.2 diskutierten Modellen vorhergesagt wird. Durch das Anpassen einer Exponentialfunktion kann die Größenabhängigkeit bestimmt werden. Für Pt-Partikel, die auf einem Kupfersubstrat impaktieren, ist die kritische Geschwindigkeit proportional zu $x^{-1,4}$, wohingegen für ein Glimmersubstrat eine Proportionalität von $x^{-1,07}$ bestimmt wird. Die stärkere Größenabhängigkeit bei Verwendung des Kupfersubstrats kann durch die unterschiedliche Härte erklärt werden. Da Kupfer weicher als Glimmer ist, kann es sein, dass das Substrat plastisch verformt und dadurch eine stärkere Größenabhängigkeit hervorruft. Die bestimmte Größenabhängigkeit der kritischen Geschwindigkeit bei Verwendung des Glimmersubstrats entspricht den theoretischen Modellen, für die sich folgende Exponenten β für die unterschiedlichen Haftkraftmodelle und Verformungszustände ergeben, $\beta_{\text{elastisch,Hamaker}} = -1$ bzw. $\beta_{\text{elastisch,JKR}} = -5/6$ und $\beta_{\text{plastisch}} = -1$. Zusätzlich zu den Messdaten sind in Abbildung 4.16 A, B, und C die berechneten kritischen Geschwindigkeiten nach den jeweiligen Modellen dargestellt. Für die Berechnung der kritischen Geschwindigkeit bei elastischer Deformation wird das Modell von Wang und Kasper (1991) mit den Haftenergiemodellen von Hamaker (1937) und Johnson et al. (1971) (vgl. Gl.2.52 und Gl.2.53) verwendet. Die Abschätzung der kritischen Geschwindigkeit bei plastischer Deformation erfolgte mit dem Modell von Weir und McGavin (2008) (vgl. Gl.2.55). Die zur Berechnung verwendeten Materialparameter sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist, liefern die verschiedenen Modelle zum Teil

sehr unterschiedliche kritische Geschwindigkeiten. In allen untersuchten Fällen ist die kritische Geschwindigkeit am höchsten, wenn plastische Verformung angenommen wird. Ein Vergleich der Messwerte mit den theoretischen Geschwindigkeiten zeigt, dass die Pt-Partikel sich elastisch verhalten. Für die SiO₂-Partikel ist die kritische Geschwindigkeit proportional zu $x^{-1,05}$, was ebenfalls gut mit den theoretischen Modellen übereinstimmt. Im Gegensatz zu den Pt-Partikeln liegen die theoretisch berechneten Geschwindigkeiten dicht beieinander. Die gemessenen kritischen Geschwindigkeiten sind allerdings 110% höher als die berechneten Geschwindigkeiten. Dieser Unterschied kann durch die verwendeten Materialparameter hervorgerufen werden. Die Haftkraft von SiO₂-Partikeln hängt von der Oberfläche ab. Der Unterschied der Haftkraft zwischen einer hydratisierten (Silanol) und einer nicht-hydratisierten (Siloxan) Oberfläche beträgt 50% (Brunauer et al., 1956). Die Fließgrenze ist ebenfalls nicht genau bekannt. Die aufgeführten Werte reichen von $690 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ bis $1380 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$, was zu einer Variation von $\pm 20\%$ in der kritischen Geschwindigkeit bei Berücksichtigung plastischer Verformung führt, wobei die kritische Geschwindigkeit nach dem Modell von Weir und McGavin (2008) mit dem Mittelwert berechnet wurde (vgl. Tab.4.5). Zusätzlich kann die Fließgrenze für Nanopartikel von den Bulkwerten abweichen (Rennecke und Weber, 2014, Nowak et al., 2010). Durch die unbekannten Materialparameter kann der Grund für Unterschiede zwischen theoretischen Modellen und Messwerten nicht abschließend geklärt werden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Größenabhängigkeit der kritischen Impaktionsgeschwindigkeit von der Materialkombination abhängt, was sich mit den Ergebnissen von Arffman et al. (2015) deckt. Harte Substrate führen zu einer umgekehrten Proportionalität, wohingegen weichere Substrate zu einer stärkeren Größenabhängigkeit führen. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die plastische Verformung des Substrats.

Nachdem die kritische Geschwindigkeit überschritten wurde, wird die meiste Impaktionsenergie in Rückspringenergie umgewandelt, bis die plastische Verformung der Partikel einsetzt. Aus den Bounced Fractions der Pt-Partikel, die auf einem Glimmersubstrat impaktieren, kann die Einsatzgeschwindigkeit für plastische Verformung und daraus die Fließgrenze mit Gleichung 2.47 bestimmt werden. Dabei wird für die mechanische Konstante der Bulkwert angenommen. Wie oben beschrieben, kann durch die experimentelle Unsicherheit nur ein Bereich für die Einsatzgeschwindigkeit für plastische Verformung bestimmt werden (vgl. Abb.4.14 links). Die aus den Geschwindigkeiten $v_{Y,\min}$, $v_{Y,\max}$ und v_Y bestimmte Abweichung beträgt im Mittel $\pm 23\%$. Daraus ergibt sich eine Variation der Fließgrenze von $\pm 9\%$, die als Fehlerbalken in Abbildung 4.16 D dargestellt ist. Selbst mit den vorhandenen Unsicherheiten kann zumindest die Größenordnung und Abhängigkeit der Fließgrenze von der Partikelgröße bestimmt werden. Die berechneten Fließgrenzen sind in Abbildung 4.16 D gezeigt. Mit steigender Partikelgröße nimmt die Fließgrenze der Partikel ab, was mit den Untersuchungen von Rennecke und Weber (2014) übereinstimmt. Die hier gemessene

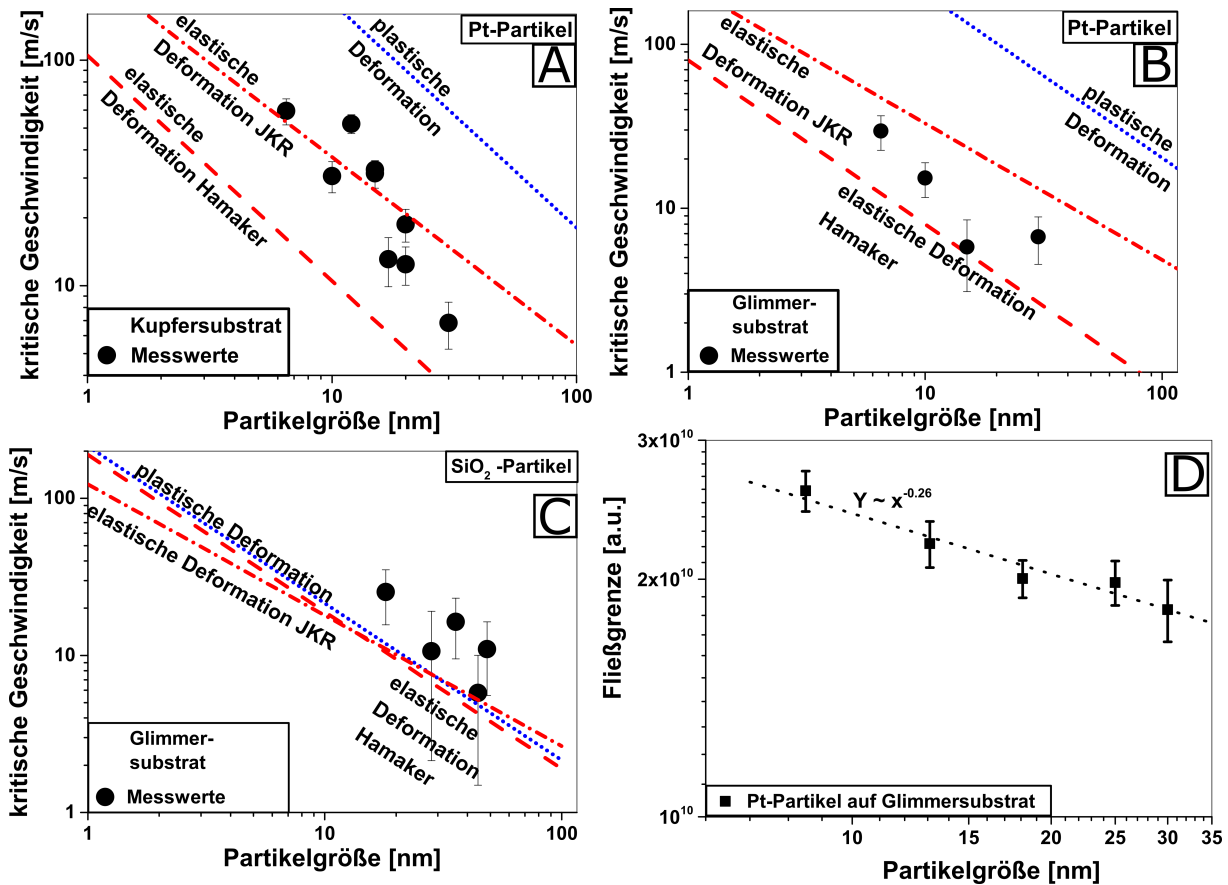


Abbildung 4.16: Gemessene kritische Geschwindigkeiten (Symbole) im Vergleich mit den Modellen von Wang und Kasper (1991) und Weir und McGavin (2008), A) Pt-Partikel-Kupfersubstrat; B) Pt-Partikel-Glimmersubstrat; C) SiO₂-Partikel-Glimmersubstrat; D) Fließgrenze für Pt-Partikel berechnet aus v_Y mit Gl.2.47; übernommen aus Gensch und Weber (2017a)

Fließgrenze ist proportional zu $x^{-0.26}$, was dicht an der von Rennecke und Weber (2014) bestimmten Abhängigkeit von $Y \sim x^{-0.25}$ für Pt-Partikel ist, die auf einem Goldsubstrat impaktieren. Wie von Rennecke und Weber (2014) beschrieben, stellen die bestimmten Werte effektive Werte für die Partikel-Substrat-Kombination dar, da nicht bekannt ist, welches Material zuerst plastisch verformt. Die hier berechneten Fließgrenzen liegen drei Größenordnungen über den Bulkwerten, die in quasi-statischen Experimenten bestimmt werden. Im Gegensatz dazu ist die Impaktion ein dynamischer Prozess mit sehr hohen Belastungsraten, was ein Erklärungsansatz für die Unterschiede sein kann.

Agglomerate

Die Bounced Fractions der Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln mit einer $D_f=1,8$ bei der Impaktion auf einem Kupfer- bzw. Glimmersubstrat sind in Abbildung 4.17 A und B dargestellt. Bei der Impaktion auf Kupfer springen keine Agglomerate ab. Die Bounced Fraction beträgt über den gesamten untersuchten Geschwindigkeitsbereich null. Bei der Impaktion auf Glimmer ist ein kleiner Anstieg bei Impaktionsgeschwindigkeiten von ca. 25m/s zu erkennen. Danach nimmt die Bounced Fraction wieder ab

und verbleibt bei nahezu null. Eine mögliche Erklärung für die Abwesenheit des Abspringens bei Verwendung des Kupfersubstrats sowie die sehr geringe Bounced Fraction bei der Impaktion auf Glimmer kann die Energiedissipation durch das Einsetzen der Fragmentierung sein. Die in Kapitel 4.3.2 bestimmten Einsatzgeschwindigkeiten beziehen sich auf den Punkt, an dem die Fragmentgröße unter die Ausgangsgröße der Agglomerate fällt, also eine effektive Zerkleinerung stattfindet. Durch die Umstrukturierung wird die Projektionsfläche zunächst größer. Die Abnahme der Projektionsfläche beginnt bereits bei geringeren Geschwindigkeiten, wobei der Einsatzzpunkt nicht genau bestimmt wurde. Aus dem Verlauf der Projektionsflächen für Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln mit $D_f=1,8$ in Abhängigkeit der Impaktionsenergie in Abbildung 4.9 A geht hervor, dass die Reduzierung der Projektionsfläche bei Impaktionsgeschwindigkeiten zwischen 20m/s und 96m/s beginnt. Durch das Aufbrechen der ersten interpartikulären Bindungen wird Energie dissipiert, die dann nicht mehr für das Abspringen genutzt werden kann. Die Bounced Fractions der Agglomerate aus SiO_2 -Primärpartikeln mit $D_f=1,6$ zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Einzelpartikel. Allerdings durchlaufen die Agglomerate ein Maximum, das bei Werten von $\text{BF}>1$ liegt. Die gemessene Kontaktaufladung kann durch die erhöhte Kontaktfläche der Agglomerate im Vergleich zu den Einzelpartikeln erklärt werden. Nach dem Modell von Wang und John (1988b) führt eine größere Kontaktfläche zu einer höheren Kontaktaufladung. Mit steigender Agglomeratgröße nimmt die Anzahl der übertragenen Ladungen zu. Das Maximum tritt für unterschiedliche Agglomeratgrößen bei der gleichen Geschwindigkeit auf. Wie bei den Agglomeraten aus Pt-Primärpartikeln kann die Abnahme der Bounced Fractions auf das Einsetzen der Fragmentierung zurückgeführt werden. Da sich die offen-strukturierten Agglomerate aerodynamisch transparent verhalten, ist die Einsatzenergie für die Fragmentierung unabhängig von der Agglomeratgröße, da sie von den einzelnen Primärpartikeln bestimmt wird.

Aus den Bounced Fractions der abspringenden offen-strukturierten Agglomerate kann die kritische Geschwindigkeit bestimmt werden. Diese ist in Abbildung 4.18 für die Agglomerate aus Pt- und SiO_2 -Primärpartikeln in Abhängigkeit des Mobilitätsdurchmessers gezeigt. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, hängt die kritische Geschwindigkeit im untersuchten Größenbereich von 50nm bis 400nm nicht von der Agglomeratgröße ab. Die gemittelte kritische Geschwindigkeit der Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln beträgt 25m/s. Zusätzlich sind in Abbildung 4.18 die kritischen Geschwindigkeiten der Einzelpartikel dargestellt. Ein Vergleich der kritischen Geschwindigkeit der Einzelpartikel, die die gleiche Größe wie die Primärpartikel der Agglomerate besitzen, mit der kritischen Geschwindigkeit der Agglomerate zeigt, dass diese identisch sind. Die kritische Geschwindigkeit der Agglomerate aus SiO_2 -Primärpartikel stimmt ebenfalls mit der kritischen Geschwindigkeit der Einzelpartikel, die die gleiche Größe wie die Primärpartikel haben, überein. Daraus kann geschlossen werden, dass die kritische Geschwindigkeit offen-strukturierter Agglomera-

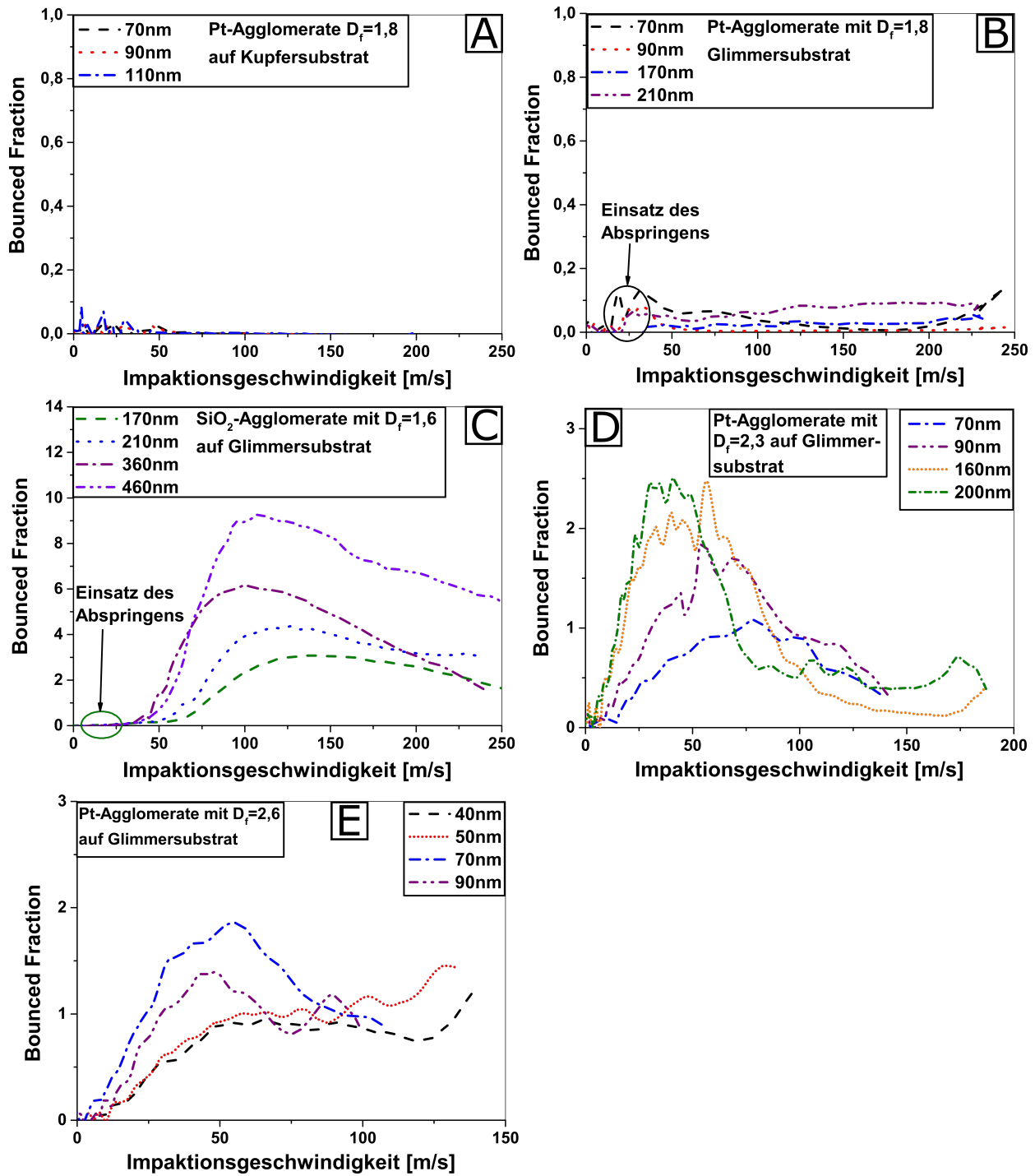


Abbildung 4.17: Bounced Fractions der untersuchten Agglomerate bei der Impaktion auf verschiedenen Substraten A) Pt-Agglomerate-Kupfersubstrat $D_f=1,8$; B) Pt-Agglomerate-Glimmersubstrat $D_f=1,8$; C) SiO_2 -Agglomerate-Glimmersubstrat $D_f=1,6$; D) Pt-Agglomerate-Glimmersubstrat $D_f=2,3$; E) Pt-Agglomerate-Glimmersubstrat $D_f=2,6$; übernommen aus Gensch und Weber (2017a)

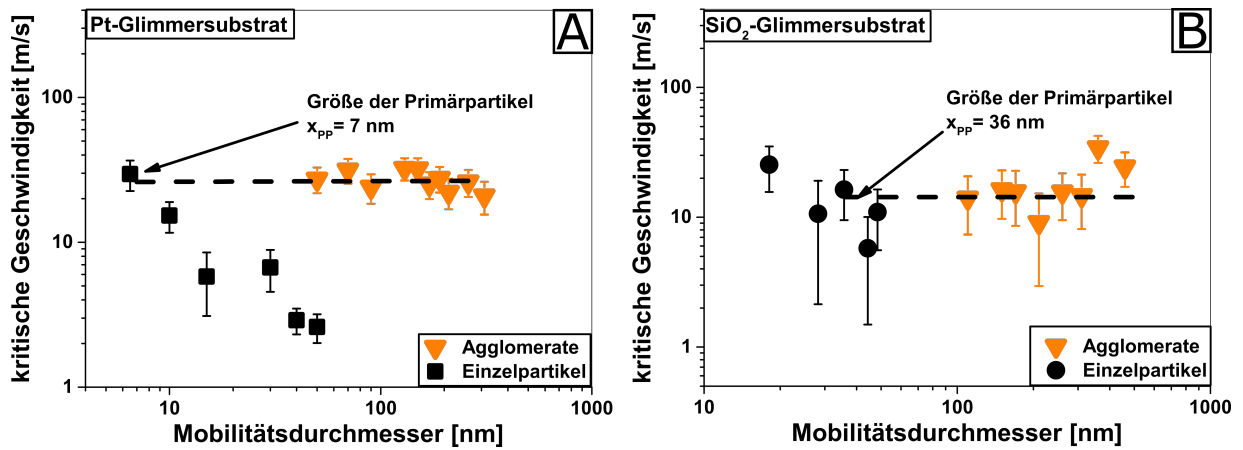


Abbildung 4.18: Kritische Geschwindigkeiten der offen-strukturierten Agglomerate im Vergleich mit den Einzelpartikeln bei der Impaktion auf Glimmer, A) Pt; B) SiO₂; übernommen aus Gensch und Weber (2017a)

te ($D_f < 2$) von den Primärpartikeln bestimmt wird. Die Abwesenheit des Abspringens bei der Impaktion von Agglomeraten aus Pt-Partikeln auf ein Kupfersubstrat, kann dadurch erklärt werden, dass die Fragmentierung einsetzt, bevor die kritische Geschwindigkeit erreicht ist. Die kritische Geschwindigkeit für die Pt-Einzelpartikel ist bei der Impaktion auf das Kupfersubstrat höher als beim Glimmersubstrat. Aus dem Vergleich geht hervor, dass das Abspringverhalten von offen-strukturierten Agglomeraten von den Primärpartikeln bestimmt wird, solange kein weiterer Energiedissipationsmechanismus auftritt. Nach dem Modell von Ihalainen et al. (2014b) hängt das Abspringen vom Verhältnis der Primärpartikel in Kontakt mit dem Substrat zu der Gesamtanzahl der Primärpartikel im Agglomerat ab. Die obigen Ergebnisse für offen-strukturierte Agglomerate deuten daraufhin, dass alle Primärpartikel mit dem Substrat wechselwirken. Im Fall von abgeschirmten Primärpartikeln würden diese zur Impaktions- nicht aber zur Haftenergie beitragen, wodurch die kritische Geschwindigkeit mit steigender Agglomeratgröße abnehmen würde.

Die Bounced Fractions der dichter-strukturierten Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln zeigen bei der Impaktion auf das Glimmersubstrat einen ähnlichen Verlauf wie die Einzelpartikel (vgl. Abb.4.17 D und E). Nachdem die kritische Geschwindigkeit erreicht wurde, steigen die Bounced Fractions bis zum Erreichen eines Maximums an. Danach nehmen die Bounced Fractions mit steigender Impaktionsgeschwindigkeit wieder ab. Wie vorher beschrieben, wird die Abnahme durch Energiedissipation verursacht, die durch Umstrukturierung oder Fragmentierung hervorgerufen werden kann. Auch hier werden maximale Bounced Fractions von $BF > 1$ gemessen, was wiederum durch das Auftreten von Kontaktaufladung erklärt werden kann. Agglomerate mit $D_f = 2,3$ nehmen im Vergleich zu Agglomeraten mit einer $D_f = 2,6$ mehr Ladungen auf, wobei bei den Agglomeraten mit $D_f = 2,6$ mit Mobilitätsdurchmessern von 40nm und 50nm keine Kontaktaufladung auftritt. Da das Aufladeverhalten von Agglomeraten bei der Impaktion bisher wenig untersucht wurde, kann der Grund für die Ladungsübertragung nicht aufgeklärt werden. Wie oben

beschrieben, ist es möglich, dass durch unterschiedliche mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu den Einzelpartikeln und der erhöhten Kontaktfläche Ladungen übertragen werden, obwohl es sich beim Glimmersubstrat um einen Isolator handelt. Um zu bestimmen, ob die Abnahme der Bounced Fractions durch Umstrukturierung oder Fragmentierung hervorgerufen wird, wurde die Agglomeratgröße durch Bildauswertung bei niedrigeren Impaktionsgeschwindigkeiten exemplarisch für Agglomerate mit $D_f=2,3$ und einer Größe von $x_m=200\text{nm}$ sowie für Agglomerate mit $D_f=2,6$ und einer Größe von $x_m=90\text{nm}$ gemessen. Diese sind in Abbildung 4.19 B gezeigt. Bei den Agglomeraten mit einer $D_f=2,3$ ist zu erkennen, dass bei niedrigen Impaktionsgeschwindigkeiten die Projektionsfläche zunächst zunimmt, was durch die Umstrukturierung der Agglomerate hervorgerufen wird. Die Umstrukturierung beginnt bereits bei niedrigen Impaktionsgeschwindigkeiten, woraus geschlossen werden kann, dass für die Verschiebung von Primärpartikeln gegeneinander nicht viel Energie aufgewendet werden muss, solange keine Fragmentierung stattfindet. Im Gegensatz dazu zeigen die Agglomerate mit $D_f=2,6$ wiederum keine Umstrukturierung. Die Abnahme der Bounced Fractions wird demnach durch einsetzende Fragmentierung hervorgerufen. Die aus den Fragmentierungsuntersuchungen bestimmte Einsatzgeschwindigkeit für Fragmentierung der Agglomerate mit einer $D_f=2,6$ und einer Größe von $x_m=70\text{nm}$ beträgt ca. 24m/s . Die Abflachung des Anstiegs der Bounced Fraction beginnt bei ca. 25m/s , wobei das Maximum der Bounced Fractions bei ca. 50m/s auftritt. Durch die Aufladung der Agglomerate kann es zu einer leichten Maskierung des Einsatzpunktes für Fragmentierung aufgrund der Überlagerung der verschiedenen Mechanismen kommen. Für die Agglomerate mit $D_f=2,3$ und einer Größe von 70nm liegt die Einsatzgeschwindigkeit für die erste Abnahme der Agglomeratgröße zwischen 45m/s und 118m/s , wie aus den Impaktionsenergien aus Abbildung 4.9 hervorgeht. Das Maximum der Bounced Fraction liegt bei ca. 75m/s . Aus den Vergleichen geht hervor, dass die Einsatzgeschwindigkeit für Fragmentierung selbst bei einer leichten Maskierung aus den Bounced Fractions bestimmt werden kann. Allerdings ist die aus den Bounced Fractions bestimmte Geschwindigkeit nicht identisch mit den in Tabelle 4.3 aufgeführten Einsatzgeschwindigkeiten. Bei der Fragmentierung wurde die Impaktionsgeschwindigkeit als Einsatzgeschwindigkeit definiert, bei der die Fragmentgröße unter die ursprüngliche Agglomeratgröße sinkt. Die aus den Bounced Fractions bestimmte Geschwindigkeit entspricht der Geschwindigkeit, bei der die gemessene Projektionsfläche (vgl. Abb.4.9) ihr Maximum durchläuft. Die Einsatzgeschwindigkeit für Fragmentierung ist in Abbildung 4.19 C für Agglomerate aus Pt-Primärpartikel mit $D_f=2,3$ und $D_f=2,6$ dargestellt. Mit steigender Agglomeratgröße nimmt die Einsatzgeschwindigkeit für Fragmentierung ab. Durch die Anpassung einer Potenzfunktion werden folgende Proportionalitäten erhalten $v_{Df2,3} \sim x^{-0,58}$ und $v_{Df2,6} \sim x^{-0,59}$. Obwohl die Einsatzgeschwindigkeiten für Agglomerate mit $D_f=2,6$ niedriger sind, korrelieren sie aufgrund der höheren Agglomeratdichte mit

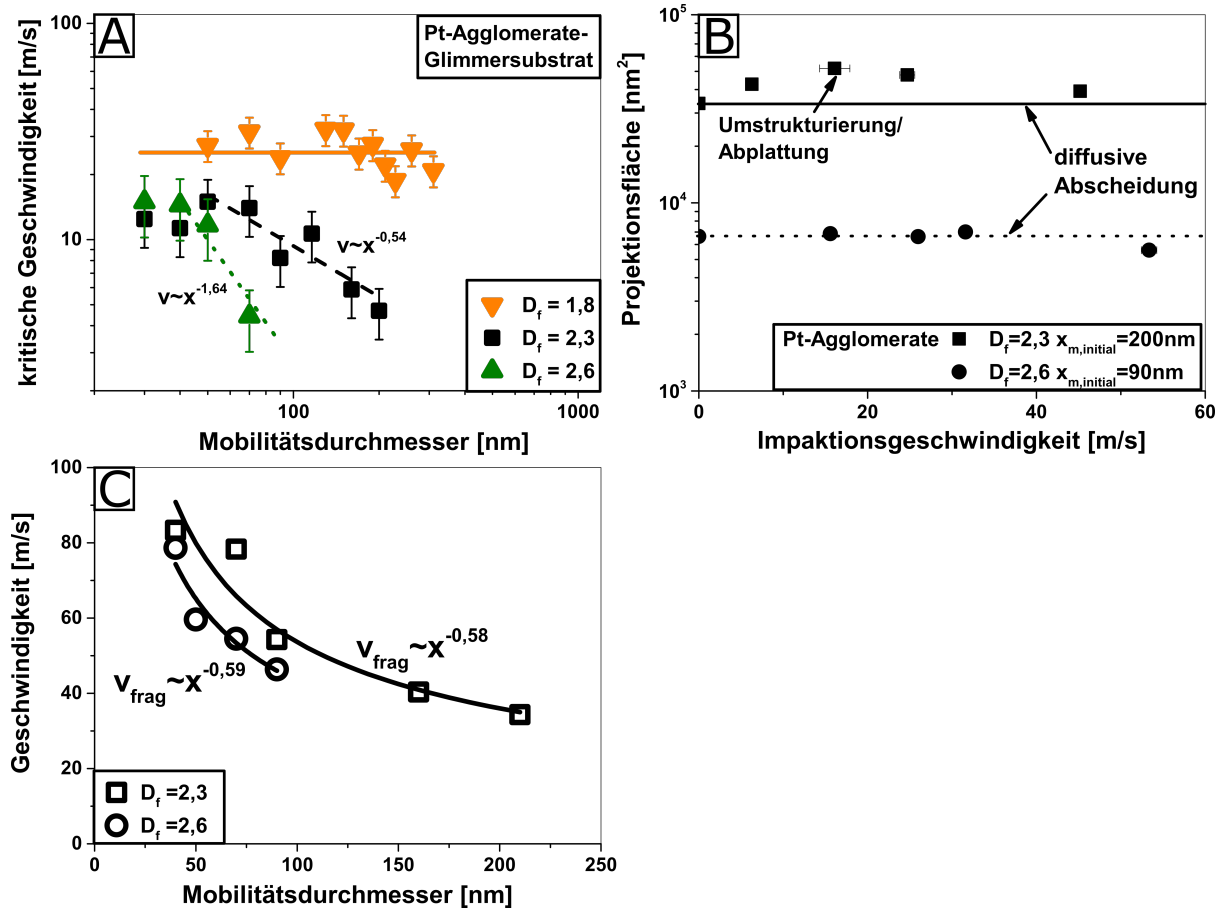


Abbildung 4.19: A) Kritische Geschwindigkeiten für Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln mit $D_f=1,8$, $D_f=2,3$ und $D_f=2,6$ bei der Impaktion auf ein Glimmersubstrat; B) Projektionsfläche für Agglomerate mit einer $D_f=2,3$ und einer Ausgangsgröße von $x_m=200\text{nm}$ sowie Agglomerate mit einer $D_f=2,6$ und einer Ausgangsgröße von $x_m=90\text{nm}$; C) Einsatzgeschwindigkeit der Fragmentierung für Agglomerate mit $D_f=2,3$ und $D_f=2,6$ bestimmt aus dem Maximum der jeweiligen Bounced Fraction; übernommen aus Gensch und Weber (2017a)

höheren Impaktionsenergien. Aus den Fragmentierungsuntersuchungen geht hervor, dass die Agglomerate mit $D_f=2,6$ bei niedrigeren Impaktionsenergien im Vergleich zu den Agglomeraten mit $D_f=2,3$ beginnen zu fragmentieren. Die Diskrepanz kann wiederum mit dem definierten Einsatzpunkt für Fragmentierung bei der Bildauswertung erklärt werden. Durch die auftretende Umstrukturierung der Agglomerate mit $D_f=2,3$ wird die Ausgangsgröße der Agglomerate bei höheren Impaktionsenergien unterschritten. Die Abnahme der Projektionsfläche fängt bereits bei niedrigeren Impaktionsgeschwindigkeiten an.

Die aus den Bounced Fractions bestimmte kritische Geschwindigkeit ist in Abbildung 4.19 A dargestellt. Mit steigender Agglomeratgröße sinkt die kritische Geschwindigkeit für dichter-strukturierte Agglomerate ($D_f > 2$). Weiterhin führt eine höhere fraktale Dimension zu einer niedrigeren kritischen Geschwindigkeit, was durch das sinkende Verhältnis von Primärpartikeln in Kontakt mit dem Substrat zur Gesamtanzahl der Primärpartikel im Agglomerat erklärt werden kann. Das Verhältnis sinkt

mit steigendem Mobilitätsdurchmesser, wie aus Gleichung 4.3 hervorgeht.

$$\frac{N_{Kontakt}}{N_{total}} \sim \left[1 - \left(1 - \frac{x_{PP}}{x_m} \right)^{D_f} \right] \quad (4.3)$$

Durch die sinkende Anzahl der Primärpartikel in Kontakt mit dem Substrat im Vergleich zur Gesamtanzahl tragen mehr Partikel zur Impaktionsenergie aber nicht zur Haftenergie bei, was zu einer abnehmenden kritischen Geschwindigkeit mit steigender Agglomeratgröße führt. Ein Exponentialfit liefert folgende Proportionalitäten der kritischen Geschwindigkeit in Abhängigkeit des Mobilitätsdurchmessers $v_{crit,Df2,3} \sim x^{-0,54}$ und $v_{crit,Df2,6} \sim x^{-1,64}$. Damit kann aus Gleichung 2.61 der Faktor δ bestimmt werden. Für die Agglomerate mit einer $D_f=2,3$ und $D_f=2,6$ ergibt sich ein δ von $\delta_{2,3} = 1,2$ bzw. ein δ von $\delta_{2,6} = 0,7$. Der Wert für die Agglomerate mit $D_f=2,3$ entspricht annähernd dem theoretischen Wert für einen von $\delta_{JKR} = 1,33$. Der Wert für eine fraktale Dimension von $D_f=2,6$ weicht vom theoretischen Wert ab. Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, weichen die gemessenen Verläufe der kritischen Geschwindigkeit von Einzelpartikeln ebenfalls von den theoretischen Modellen ab. Als Ursache werden unterschiedliche Gründe wie der Übergang von plastischer zu elastischer Verformung (Rennecke und Weber, 2013b) oder eine größenabhängige Hamaker-Konstante bzw. ein größenabhängiger Restitutionskoeffizient (Arffman et al., 2015) vermutet. Des Weiteren könnte auch eine Größenabhängigkeit des Faktors ξ (vgl. Gl.2.60) bestehen, die von der fraktalen Dimension abhängt.

5 Potenzielle Anwendungen

Die durchgeführten Untersuchungen können für verschiedene Anwendungen in der Aerosoltechnik, bei denen Agglomerate fluiddynamischen oder mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, verwendet werden. Im Folgenden werden zwei verschiedene Anwendungen, in denen die gezeigten Untersuchungen genutzt werden können, beschrieben. Zum einen wurden die gewonnenen Ergebnisse benutzt, um die Belastungen in einer Sonde für die Probenahme aus einer Laborflamme abzuschätzen. Zum anderen könnten die Ergebnisse für die Auslegung einer kontinuierlichen Dispergierung in der Gasphase von Nanopartikel-Agglomeraten verwendet werden.

5.1 Probenahmesonde aus einer Laborflamme

Die Untersuchung von Rußbildungsprozessen erfolgt oftmals in flachen, laminaren Vormischflammen, da sich in diesen Flammen die Temperatur und Konzentrationen hauptsächlich mit der Entfernung von der Brenneroberfläche ändern (Prucker et al., 1994). Die Bestimmung der Größe und Struktur der gebildeten Partikel kann mit unterschiedlichen Methoden wie Wide Angle Light Scattering (WALS) (Oltmann et al., 2010) oder mittels Mobilitätsanalyse (Maricq et al., 2003, Zhao et al., 2003) erfolgen. Für Letztere ist jedoch eine Probenahme aus der Flamme erforderlich. Um weitere Agglomeration oder chemische Reaktion zu unterbinden, muss ein schnelles Quenchen des entnommenen Aerosols stattfinden. Dies kann durch Mischen des Aerosols mit einem kälteren Verdünnungsgas oder durch eine Entspannung des Aerosols erfolgen. Dabei ist zu beachten, dass keine flüchtigen Komponenten auf die zu messenden Partikel kondensieren. Bei der Charakterisierung von Agglomeraten muss zusätzlich noch eine Umstrukturierung oder Fragmentierung während der Probenahme vermieden werden.

Für den Vergleich eines WALS-Systems, das die Rußagglomeratstruktur und -größe in-situ misst, mit einem SMPS und einem mobilen WALS-System (Huber et al., 2016) wurde eine Sonde für die Probenahme von Rußagglomeraten aus einer Laborflamme unter Berücksichtigung der gewonnenen Ergebnisse entwickelt. Diese ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Hier wird das Aerosol in eine Kapillare eingesaugt und am Ende dieser mit dem Verdünnungsgas gemischt. Das Verdünnungsgas wird außen zugegeben und strömt dort in Richtung der Kapillare. Vor der Mischungszone wird das Verdünnungsgas umgelenkt und der Strömungsquerschnitt verengt. Dies führt zu ei-

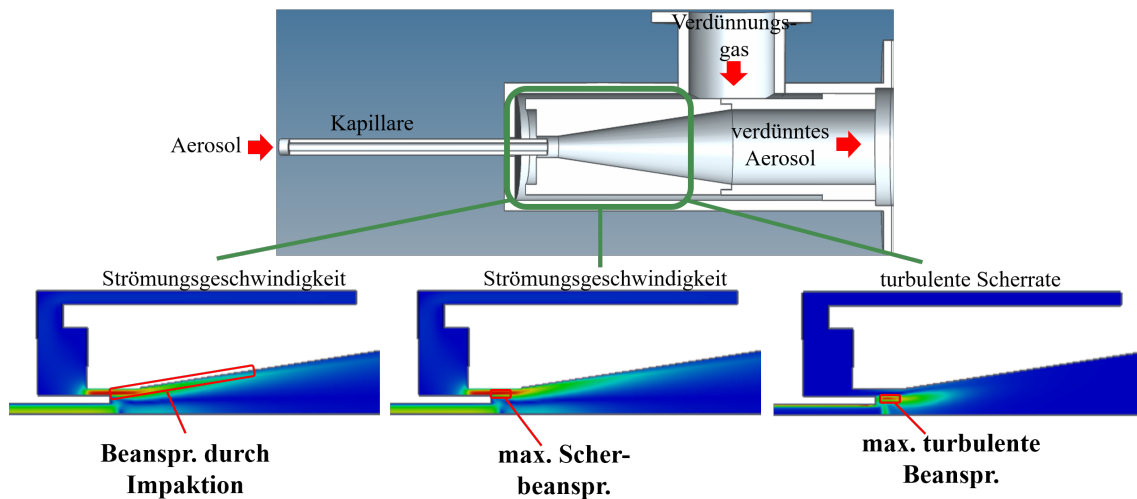


Abbildung 5.1: oben: 3D-Modell einer entwickelten Sonde für die Probenahme aus einer Laborflamme; unten: Aus CFD-Simulationen gewonnenes Geschwindigkeitsfeld (links, mittig) sowie die turbulente Scherrate (rechts)

ner Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit, wodurch ein Unterdruck entsteht, der zum Einsaugen des Aerosols in die Kapillare führt (Bernoulli-Effekt). Die Kapillare besitzt einen Außendurchmesser von $d_{A,Kap}=3\text{mm}$ und eine Länge von $L_{Kap}=50\text{mm}$. Die Innendurchmesser variieren abhängig vom gewünschten Verdünnungsverhältnis. Durch den kleinen Außendurchmesser der Kapillare wird die Beeinflussung der Flamme möglichst gering gehalten. Die Verweilzeiten des Aerosols in der Kapillare variieren zwischen 3ms und 12ms. Durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Treibgases wirken verschiedene Beanspruchungen. Zum einen wirkt auf die Agglomerate in der Mischzone aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten eine Scherbeanspruchung. Zum anderen entstehen auch turbulente Wirbel in der Mischzone (vgl. Abb.5.1), wodurch die Agglomerate beansprucht werden. Des Weiteren führen turbulente Wirbel zu einer erhöhten Auftreffgeschwindigkeit an der Rohrwand, was eine Fragmentierung der Agglomerate hervorrufen kann. Die auftretenden Geschwindigkeitsgradienten sowie turbulenten Energiedissipationsraten wurden aus CFD-Simulationen ermittelt und sind ebenfalls in Abbildung 5.1 gezeigt. In Tabelle 5.1 sind die aus dem maximalen Geschwindigkeitsgradient und der maximalen Energiedissipationsrate auftretenden Belastungen im Vergleich mit der theoretischen Festigkeit der Rußagglomerate gezeigt. Für die Berechnung der Festigkeit wurde wiederum das Modell von Bache (2004) verwendet. Die Agglomeratgrößen sind aus den in-situ Charakterisierungen bekannt. Für die Abschätzung der Festigkeit wurde mit folgenden Agglomeratparametern gerechnet: Primärpartikeldurchmesser $x_{PP,Ruß}=35\text{nm}$, Gyrationradius $R_{g,Ruß}=70\text{nm}$, fraktaler Vorfaktor $A_{frac}=2,4$, fraktale Dimension $D_f=1,8$. Die Berechnung der Haftkraft erfolgt mit dem Modell von Hamaker (1937). Für Rußpartikel variiert die Hamaker-Konstante abhängig vom Brennstoff-Sauerstoff-Verhältnis (De Falco et al., 2015). Für Ethylen/Luft-Flammen konnten De Falco et al. (2015) Hamaker-Konstanten von $1 \cdot 10^{-19}\text{J}$ bis $3,5 \cdot 10^{-19}\text{J}$ für Brennstoff-Sauerstoff-Verhältnisse (ϕ) von

1,85 bis 2,58 bestimmen. Die in Tabelle 5.1 aufgeführten Werte wurden mit einer Hamaker-Konstanten von $A_{\text{Ruß}} = 1 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ berechnet. Die Belastungen aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten und der maximalen Energiedissipationsrate werden mit den Gleichungen 2.34 und 2.39 berechnet. Der Vergleich mit der theoretischen mechanischen Stabilität ist in Tabelle 5.1 gezeigt. Wie bei den vorherigen Untersuchungen ist die wirkende Beanspruchung aufgrund von Turbulenz am geringsten und ist um den Faktor 1000 geringer als die theoretische mechanische Festigkeit. Die Geschwindigkeitsgradienten in der Mischzone haben eine höhere Belastung im Vergleich zur Turbulenz zur Folge. Diese ist allerdings um den Faktor 4 geringer als die mechanische Stabilität, sodass keine Fragmentierung aufgrund von Strömungskräften zu erwarten ist. Für die Berechnung der wirkenden Belastung aufgrund von Impaktion an der Rohrwand muss die Impaktionsgeschwindigkeit bekannt sein. Diese hängt sowohl von den Partikeleigenschaften als auch von der Strömung in Wandnähe ab. Als charakteristische Größe wird die dimensionslose Relaxationszeit τ_+ (vgl. Anhang Gl.9.1) verwendet. Nach Wood (1981) können drei Bereiche unterschieden werden. Im Bereich kleiner dimensionsloser Relaxationszeiten ($\tau_+ < 1$), der als „Turbulent Particle Diffusion Regime“ bezeichnet wird, steigt die Impaktionsgeschwindigkeit mit abnehmen der dimensionsloser Relaxationszeit an. Die Impaktion wird in diesem Bereich durch die Diffusion bestimmt, die für kleinere Partikel bzw. Relaxationszeiten größer wird. Im Bereich mittlerer dimensionsloser Relaxationszeiten ($1 < \tau_+ < 10$), der als „Eddy Diffusion Impaction Regime“ bezeichnet wird, impaktieren die Partikel aufgrund ihrer Trägheit und ihrer kinetischen Energie, die sie in den turbulenten Wirbeln akquirieren. Die Impaktionsgeschwindigkeit in diesem Bereich ist größer als im „Turbulent Particle Diffusion Regime“ und nimmt mit steigender dimensionsloser Relaxationszeit zu. Bei hohen dimensionslosen Relaxationszeiten ($\tau_+ > 10$) nimmt die Impaktionsgeschwindigkeit wieder ab, da die Trägheit der Partikel ihrer Beschleunigung in den turbulenten Wirbeln entgegen wirkt. Die Abschätzung der Impaktionsgeschwindigkeit erfolgte hier mit der Näherung von Wood (1981), wobei der in Abbildung 5.1 gekennzeichnete Bereich für die Impaktion betrachtet wird. Wood (1981) superpositioniert die Modelle von Davies (1966), welches für kleine Relaxationszeiten gilt, und Owen (1969), welches für mittlere Relaxationszeiten gilt, unter Berücksichtigung der Wandrauigkeit. Die zur Berechnung notwendigen Strömungsparameter wurden aus den CFD-Simulationen ermittelt (Parameter befinden sich im Anhang Kap.9). Daraus ergibt sich eine dimensionslose Relaxationszeit für die Rußagglomerate von $\tau_+ = 3,24$. Zusammen mit einer typischen Wandrauigkeit für Bohrungen von $k_s = 12 \mu\text{m}$ (Fischer et al., 2008) kann die Impaktionsgeschwindigkeit nach Wood (1981) abgeschätzt werden. Die daraus resultierenden Energien betragen 46% der mechanischen Festigkeit der Agglomerate. Aus den Betrachtungen geht hervor, dass keine der in der Sonde auftretenden Belastungen die theoretische Festigkeit übersteigt und somit zum Bruch der Agglomerate führen könnte. Wie in Kapitel 4.3.2 beobachtet, findet bereits vor der

Fragmentierung bei geringen Impaktionsenergien eine Umstrukturierung der Agglomerate statt, die zu einer Erhöhung der Projektionsfläche führt. Für eine Beeinflussung des Messergebnisses müssen die Agglomerate nach der Beanspruchung wieder in der Gasphase vorliegen. Wie im nächsten Kapitel beschrieben wird, muss dafür die Stoppdistanz der abspringenden Agglomerate groß genug sein um sich ausreichend von der Impaktionsoberfläche zu entfernen (Rennecke und Weber, 2013c). Bei den gegebenen Bedingungen und unter der Annahme, dass die Abspringgeschwindigkeit gleich der Impaktionsgeschwindigkeit ist, beträgt die Stoppdistanz der abspringenden Agglomerate 24nm. Bei dieser geringen Stoppdistanz ist es wahrscheinlich, dass sich die abspringenden Agglomerate wieder an der Rohrwand abscheiden.

Tabelle 5.1: Auftretende volumenspezifische Belastungen aufgrund von Scherströmung, turbulenter Strömung und Impaktion an der Rohrwand im Vergleich mit der theoretischen mechanischen Festigkeit nach Bache (2004)

	Scher- beanspruchung	turbulente Beanspruchung	Impaktion
Belastung/ $c_n \cdot \sigma_{\text{Bache}}$	0,246	$1 \cdot 10^{-3}$	0,46

Die beschriebene Sonde wurde in der Arbeit von Huber (2017) mittels WALs in einer flachen, laminaren Vormischflamme getestet, wobei die fraktale Dimension der analysierten Agglomerate nicht bestimmt werden konnte. Um mögliche Änderungen der Agglomeratgröße oder der Primärpartikel zu detektieren, wurde an der selben Höhe über der Brenneroherfläche eine TEM-Probe gesammelt. Die bestimmten Primärpartikelgrößen stimmen bei beiden Methoden überein. Hingegen war der bestimmte Gyrationradius bei den Agglomerate hinter der Probenahmesonde größer im Vergleich zu den TEM-Analysen. Huber (2017) erklärt dies mit der Menge des eingesaugten Aerosolstroms. Ein hoher Aerosolstrom führt dazu, dass Agglomerate aus verschiedenen Höhen über der Brenneroherfläche entnommen werden. In der Flamme nimmt die Agglomeratgröße mit steigender Höhe über dem Brenner zu. Da größere Agglomerate ein höheres Messsignal zur Folge haben, resultiert daraus ein erhöhter Gyrationradius hinter der Sonde. Mit zunehmender Entnahmezeit nähert sich der Gyrationradius dem offline bestimmten an. Huber (2017) beobachtete mit zunehmender Entnahmezeit ein Zusetzen der Einsaugkapillare, wodurch sich die Menge des Aerosolstroms verringerte. Dies führte zu einem verkleinerten Bereich, aus der das Aerosol entnommen wurde. Die Verteilung der hinter Sonde gemessenen Agglomeratgrößen war breiter als die mittels TEM-Analyse bestimmte Verteilungsbreite, was ebenfalls auf den beschriebenen Effekt der Probenahme aus unterschiedlichen Höhen über der Brenneroherfläche zurückgeführt wurde (Huber, 2017). Bei diesen Untersuchungen konnte keine Fragmentierung oder Umstrukturierung der Agglomerate in Probenahmesonde beobachtet werden. Die in den vorherigen Kapiteln durchgeführten Betrachtungen konnten auf die Auslegung einer Probenahmesonde übertragen werden. Dabei zeigt

sich, dass die Belastung aufgrund von Impaktion an den Rohrwänden am höchsten ist im Vergleich zu den fluiddynamischen Belastungen.

5.2 Gasphasen Dispergierung von Nanopartikel-Agglomeraten

Neben der unerwünschten Fragmentierung von Nanopartikel-Agglomeraten, wie in Kapitel 5.1, kann die Fragmentierung auch gewollt sein. Aus den bisherigen Betrachtungen der wirkenden Belastungen aufgrund von Strömungskräften und Impaktion zeigt sich, dass bei der Impaktion die höchsten Belastungen auftreten. Demzufolge ist diese Beanspruchungsart am geeignetsten, um die hier untersuchten Agglomerate zu fragmentieren. Dabei müssen verschiedene Voraussetzungen für eine kontinuierliche Dispergierung in der Gasphase erfüllt sein. Die Agglomerate müssen mit einer ausreichenden Geschwindigkeit unter einem möglichst schrägen Winkel impaktieren, um eine starke Fragmentierung aufzuweisen. Im Anschluss müssen die Fragmente mit einer Geschwindigkeit abspringen, die groß genug ist, um der Impaktionsfläche zu entkommen und wieder im Gasstrom vorzuliegen. Nach Rennecke und Weber (2013c) müssen sich die Partikel nach dem Abspringen weit genug von der Oberfläche wegbeugen, um nicht durch van-der-Waals-Anziehung oder diffusiver Bewegung erneut auf das Substrat zu treffen. Dies bedeutet, dass die Stoppdistanz der abspringenden Partikel/Fragmente im Verhältnis zur Substratgröße ausreichend groß sein muss (Rennecke und Weber, 2013c). Die Stoppdistanz hängt dabei hauptsächlich von der Abspringgeschwindigkeit, der Partikelgröße und dem Druck ab.

Der Effekt des Abspringens von Partikeln ist aus Untersuchungen zum Abscheideverhalten von Nanopartikeln in Faserfiltern bekannt und wird dort als „thermal rebound“ bezeichnet (Wang und Kasper, 1991, Givhchi und Tan, 2014). Als Ursache für das Abspringen wird die relativ hohe thermische Geschwindigkeit, die mit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung angenähert werden kann ($\bar{v}_{therm} \sim T^{1/2}/x^{3/2}$), von kleinen Partikeln gesehen (Wang und Kasper, 1991). Aus einer Energiebilanz zwischen kinetischer Impaktionsenergie und Adhäsionsenergie ermittelten Wang und Kasper (1991) eine kritische Partikelgröße, die abhängig von den wirkenden Haftkräften bei $x < 10\text{nm}$ liegt, unterhalb derer Abspringen möglich ist. Während Wang und Kasper (1991) nur elastische Verformung der Partikel berücksichtigten, betrachteten Givhchi und Tan (2015) auch plastische Partikelverformung, sowie eine Erhöhung der Adhäsionskräfte durch Flüssigkeitsbrücken. Für die von Givhchi und Tan (2015) untersuchten Materialien ergab sich eine Reduzierung der kritischen Partikelgröße von 37nm auf 9nm beim Vorhandensein von Flüssigkeitsbrücken. Bei den Gleichgewichtsbetrachtungen von Wang und Kasper (1991) und Givhchi und Tan (2014) wurde ausschließlich die senkrechte Impaktion betrachtet. Wie in Kapitel 2.4.2 erwähnt, untersuchte Konstandopoulus (2006) die schräge Impaktion von Partikeln an Filterfasern

und leitete daraus einen Grenzwinkel (vgl. Gl.2.58) ab. Die Unterschreitung dieses Grenzwinkels führt zum Abspringen, auch wenn die Normalkomponente der Impaktionsgeschwindigkeit unterhalb der kritischen Geschwindigkeit liegt. Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass Partikel aufgrund ihrer thermischen Geschwindigkeit oder bei Unterschreiten eines kritischen Winkels von Fasern bei Atmosphärendruck wieder abspringen können.

In Abbildung 5.2 A ist exemplarisch die Bounced Fraction für Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln mit einer Größe von $x_{\text{Aggl}}=70\text{nm}$ und einem Impaktionswinkel $\theta_{\text{geometrisch}}=45^\circ$ dargestellt. Das Abspringen beginnt bereits bei sehr geringen Impaktionsgeschwindigkeiten, die mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht aufgelöst werden konnten. Mit steigender Impaktionsgeschwindigkeit nimmt die Bounced Fraction zu. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, steigt die Bounced Fraction nach dem Einsetzen der Fragmentierung weiter an. Auch wenn die gezeigte Kurve ein Einzelbeispiel ist, deuten die ersten Untersuchungen des schrägen Abspringens daraufhin, dass fragmentierte Agglomerate genug Energie besitzen, um wieder von der Oberfläche abzuspringen.

Für die Fragmentierung an Fasern müssen die Agglomerate mit ausreichend hoher Geschwindigkeit mit den Fasern kollidieren. Im diffusiven Abscheidungsgebiet kann die Kollisionsgeschwindigkeit nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung hauptsächlich über die Temperatur variiert werden. Im Bereich der Trägheitsabscheidung korreliert die Kollisionsgeschwindigkeit mit der Gasgeschwindigkeit. Als charakteristischer Parameter für die Abscheidung von Partikeln an Fasern kann die Stokes-Zahl verwendet werden, die in diesem Fall auch als Trägheitsparameter bezeichnet wird. Als charakteristische Länge wird der Durchmesser der Fasern verwendet. Partikeln mit kleinem Trägheitsparameter scheiden sich aufgrund von Diffusion ab, wohingegen Partikel mit großen Trägheitsparametern aufgrund ihrer Trägheit abgeschieden werden. In Abbildung 5.2 B ist der Trägheitsparameter für die offen-strukturierten Pt-Agglomerate für unterschiedliche Agglomeratgrößen als Funktion des Faserdurchmessers dargestellt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, werden bei der Verwendung von Fasern mit Größen unterhalb von 500nm Trägheitsparameter größer 10 erreicht. Die Kollisionsgeschwindigkeit korreliert auch dann für Agglomerate mit Größen kleiner 500nm mit der Gasgeschwindigkeit. Für kleine Fasern kommt noch ein weiterer Effekt hinzu. Wenn der Faserdurchmesser in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge liegt, ist die no-slip Bedingung an der Faseroberfläche nicht mehr erfüllt. Dies führt zu einer geringeren Umlenkung der Gasströmung an der Faser (Maze et al., 2007), wodurch der Trägheitsparameter weiter steigt (Effekt nicht berücksichtigt in Abb.5.2 B). Bei Faser-Knudsen-Zahlen von $\text{Kn}_{\text{Faser}} > 10$ nehmen Maze et al. (2007) an, dass das Strömungsfeld nicht mehr von der Faser beeinflusst wird. In diesem Fall würde die Impaktionsgeschwindigkeit der Agglomerate der Gasgeschwindigkeit entsprechen.

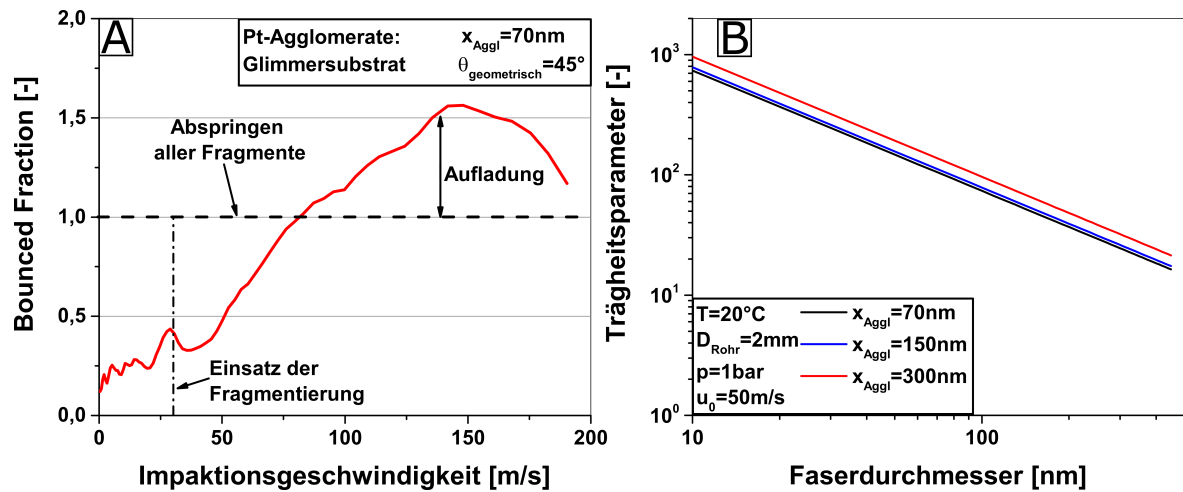


Abbildung 5.2: A) Bounced Fraction von Pt-Agglomeraten mit einer Größe von $x_{Aggl}=70nm$ für einen Impaktionswinkel von $\theta_{geometrisch}=45^\circ$; B) Trägheitsparameter als Funktion des Faserdurchmessers für unterschiedliche Agglomeratgrößen der verwendeten Pt-Agglomerate ($D_f=1,8$)

Die Betrachtungen deuten daraufhin, dass in einem Netz aus Nanofasern Agglomerate im Gasstrom kontinuierlich dispergiert werden könnten. Zum einen führen die gekrümmten Oberflächen der Fasern zu einer schrägen Impaktion, die die Fragmentierung und das Abspringen verstärkt. Zum anderen kann die Stoppdistanz bei der Verwendung von Fasern mit Durchmessern im Submikrometerbereich klein sein, sodass ein Abspringen bei höheren Drücken möglich ist. Weiterhin führen kleine Faserdurchmesser dazu, dass die Nanopartikel-Agglomerate mit ausreichend hoher Geschwindigkeit aufgrund ihrer Trägheit impaktieren, wodurch die Impaktionsgeschwindigkeit mit der Gasgeschwindigkeit variiert werden kann.

6 Zusammenfassung

Die Dispergierung von Agglomeraten kann durch verschiedene Beanspruchungen erreicht werden wie die Beanspruchung in Scherströmungen, in turbulenten Strömungen sowie durch Impaktion. Calvert et al. (2009) vermuten, dass für kleine Agglomeratgrößen und Primärpartikel im Nanometerbereich nur noch die Impaktion genügend große Belastungen hervorruft, um diese Agglomerate zu dispergieren. Einzelne Untersuchungen konnten zeigen, dass in turbulenten Strömungen (Ammar et al., 2012) und Scherströmungen (Stahlmecke et al., 2009) Agglomerate aus Nanopartikeln bis zu Fragmentgrößen von 800nm dispergiert werden können. Bei der senkrechten Impaktion wurden Agglomerate aus Nanopartikeln bis in die einzelnen Primärpartikeln fragmentiert (Seipenbusch et al., 2010). In dieser Arbeit wurde die Effektivität dieser Beanspruchungen für die Desagglomeration von Nanopartikel-Agglomeraten mit Ausgangsgrößen kleiner 400nm in der Gasphase experimentell untersucht und miteinander verglichen. Zusätzlich wurde der Einfluss des Impaktionswinkels auf die Fragmentierung bei der Impaktion betrachtet. Für den Vergleich der Beanspruchungen wurden die Agglomerate unter konstanten Synthesebedingungen hergestellt. Dabei wurden Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln mit einer Größe von 7nm und Agglomerate aus SiO₂-Primärpartikeln mit einer Größe von 20nm und 28nm verwendet. Als weiterer Parameter wurde die Agglomeratstruktur variiert, da die mechanische Stabilität von der Struktur abhängt. Nach der Synthese wurden die Agglomerate den einzelnen Beanspruchungsapparaten zugeführt.

Die Beanspruchungsexperimente in Scherströmungen wurden in einer Ejektordüse durchgeführt, wobei das Treibgas innen und das Aerosol außen zugegeben wurde. Durch die gewählten Spaltbreiten wird eine homogene Beanspruchung der Agglomerate erreicht. Maßgeblich für die wirkende Belastung ist der radiale Geschwindigkeitsgradient ($\dot{\gamma}_{Scher}$), der im maximalen Fall $\dot{\gamma}_{Scher}=6,8 \cdot 10^5 1/s$ betrug. In Strömungen mit Geschwindigkeitsgradienten wirken auf die Agglomerate Schubspannungen und Spannungen aufgrund von Rotation. In den Experimenten wurde keine Fragmentierung der Agglomerate im untersuchten Scherratenbereich festgestellt. In turbulenten Strömungen hängt die Belastungsart vom Verhältnis der Agglomeratgröße zur Kolmogorovlänge ab. Auf Agglomerate, die kleiner als die Kolmogorovlänge sind, wirken viskose Spannungen, die mit der Näherung von Bache (2004) berechnet werden können. Danach hängt die Belastung von der Energiedissipationsrate (ε_{turb}) ab, die mit steigender Turbulenz zunimmt. Die Turbulenz wurde in einem Rohr mit anschließendem turbulenten Freistrahle erzeugt, wobei die höchsten Energiedissipationsraten im

Freistrahle auftraten. Allerdings trat keine Fragmentierung der verwendeten Agglomerate im untersuchten turbulenten Bereich auf.

Die Fragmentierung durch Impaktion wurde in einem Niederdruckimpaktor untersucht, da die Agglomerate im untersuchten Größenbereich eine geringe Trägheit besitzen, sodass die Widerstandskraft durch die Verminderung des Druckes reduziert werden muss. Die Impaktionsgeschwindigkeit hängt hierbei vom Aerosolmassenfluss und vom Druck im Impaktor ab. Zur Berechnung der Impaktionsgeschwindigkeit wurde das Modell von Rennecke und Weber (2013b) verwendet. Neben dem Einfluss der Agglomeratstruktur auf die Fragmentierung wurde auch die Abhängigkeit vom Impaktionswinkel unter Verwendung einer schrägen Impaktionsplatte untersucht. Die Charakterisierung des schrägen Impaktors fand mittels CFD-Simulationen der Partikeltrajektorien statt. Dabei zeigt sich, dass der effektive Impaktionswinkel nicht dem Winkel der Impaktionsplatte entspricht, diesem sich aber mit steigender Stokes-Zahl annähert. Die Trennkurven verschieben sich mit zunehmender Schräge zu größeren Stokes-Zahlen und die Trennschärfe nimmt ab. Beide Effekte können auf die veränderte Umlenkung an einer schrägen Impaktionsplatte zurückgeführt werden. Bei den untersuchten Agglomeraten führt eine zunehmende Schräge zu einer effektiveren Fragmentierung. Zusätzlich zu den offen-strukturierten Agglomeraten wurden auch Agglomerate mit fraktalen Dimensionen von $D_f=2,3$, $D_f=2,6$ mit Primärpartikeln aus Pt und Agglomerate mit $D_f=3$ mit Primärpartikeln aus SiO_2 untersucht. Bei geringen Impaktionsgeschwindigkeiten ist zunächst eine Abplattung der offen-strukturierten und der Agglomerate mit $D_f=2,3$ zu beobachten. Durch die Abplattung erhöht sich die Einsatzgeschwindigkeit der Fragmentierung, da der Einsatz der Fragmentierung an dem Punkt definiert wurde, an dem die Fragmentgröße die Größe der Ausgangsagglomerate unterschreitet. Bei den dichter-strukturierten Agglomeraten ($D_f=2,6$ und $D_f=3$) wurde keine Abplattung beobachtet. Der Vergleich der volumenspezifischen Einsatzenergien für Fragmentierung zeigt, dass diese für dichter-strukturierte Agglomerate geringer sind. Dies liegt an der auftretenden Umstrukturierung der Agglomerate mit $D_f=1,8$ und $D_f=2,3$ sowie dem definierten Einsatzpunkt für Fragmentierung. Die Fragmentierung steigt mit zunehmender Impaktionsgeschwindigkeit für die dichter-strukturierten Agglomerate stärker an. Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass das Fragmentierungsverhalten der Agglomerate bei der Impaktion nicht nur von der mechanischen Stabilität sondern auch vom Umstrukturierungsvermögen bei der Impaktion abhängt. Außer der Fragmentierung wurde auch das Abspringen von Agglomeraten und Einzelpartikeln bei der Impaktion untersucht. Aus den Untersuchungen bei senkrechter Impaktion geht hervor, dass das Abspringverhalten von offen-strukturierten Agglomeraten von den Primärpartikeln bestimmt wird, solange keine Fragmentierung auftritt. Durch die einsetzende Fragmentierung wird Energie dissipiert, was zur Reduzierung der abspringenden Fragmente führt. Experimente mit Einzelpartikeln zeigen, dass härtere Substrate das Abspringen begünstigen. Eine Er-

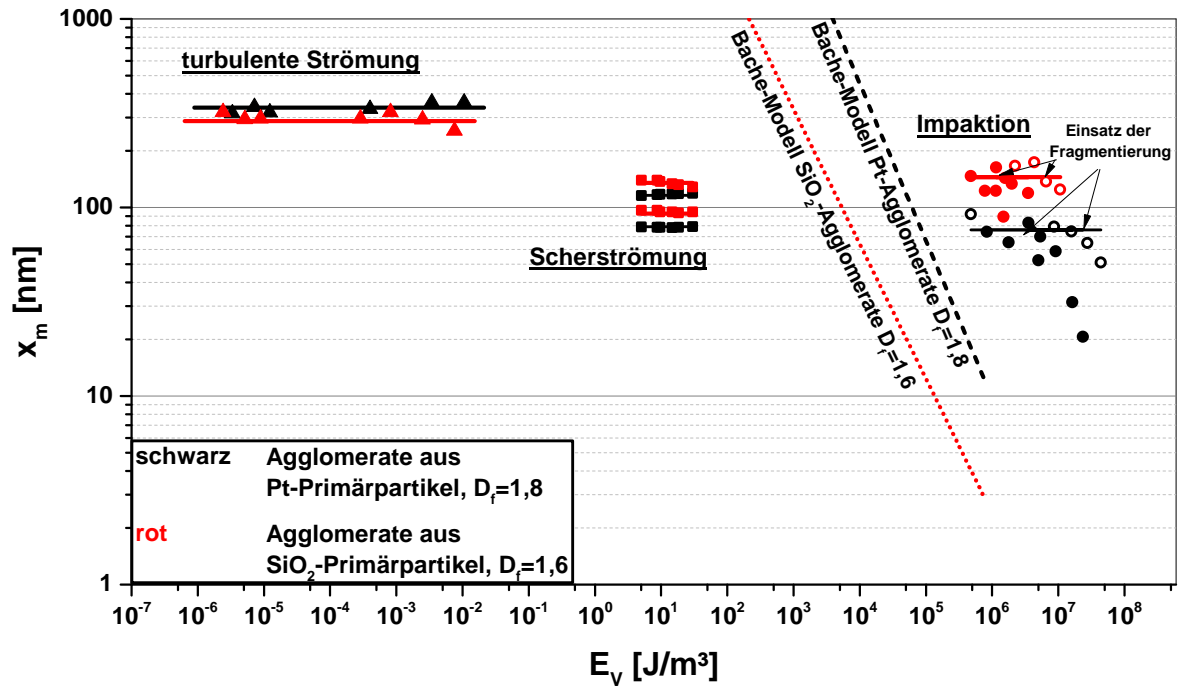


Abbildung 6.1: Agglomeratgröße in Abhängigkeit der volumenspezifischen Energie für die untersuchten Dispergierungsmechanismen (Dreiecke: turbulente Strömung, Quadrate: Scherströmung, Kreise: Impaktion). Die gefüllten Symbole bei der Impaktion korrelieren mit der schrägen Impaktion während die offenen Symbole den Messwerten der senkrechten Impaktion entsprechen. Die durchgezogenen Linien entsprechen der jeweils verwendeten Ausgangsgröße der Agglomerate. Zusätzlich ist die stabile Agglomeratgröße, berechnet nach dem Modell von Bache (2004), für die Agglomerate eingezeichnet, wobei eine Koordinationszahl von $c_n=1$ angenommen wurde. Es wurden nur die Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln mit $D_f=1,8$ und aus SiO_2 -Primärpartikeln mit $D_f=1,6$ berücksichtigt, da diese mit allen Dispergierungsmechanismen untersucht wurden.

Erhöhung der fraktalen Dimension hat eine Verringerung der Einsatzgeschwindigkeit für das Abspringen zur Folge, da das Verhältnis von Primärpartikeln in Kontakt mit dem Substrat zur Gesamtanzahl der Primärpartikel mit steigender fraktaler Dimension abnimmt. Des Weiteren nähert sich das Abspringverhalten mit steigender fraktaler Dimension dem Abspringverhalten von sphärischen Einzelpartikeln an. Aus den Experimenten geht hervor, dass für die untersuchten Agglomerate nur bei der Impaktion die Beanspruchung größer als die mechanische Stabilität der Agglomerate ist. Die mechanische Stabilität kann mit dem Modell von Bache (2004) abgeschätzt werden (vgl. Abb.6.1). Ein Vergleich der mechanischen Stabilität mit den während der Beanspruchungen wirkenden Belastungen zeigt, dass diese in den Scherströmungen und turbulenten Strömungen unterhalb der theoretischen mechanischen Stabilität der Agglomerate liegen. Für die Abschätzung der mechanischen Stabilität wurden die interpartikulären Haftkräfte mit dem Hamaker-Modell angenähert. In Abbildung 6.1

ist die Agglomeratgröße in Abhängigkeit der wirkenden volumenspezifischen Energie für die drei untersuchten Methoden aufgetragen, wobei nur die offen-strukturierten Agglomerate berücksichtigt werden, da diese bei allen Beanspruchungen untersucht wurden. Dabei zeigt sich, dass die Belastung in der turbulenten Strömung (im Bereich von 10^{-3}J/m^3 bis $5 \cdot 10^{-2}\text{J/m}^3$) bei den hier verwendeten experimentellen Bedingungen am geringsten ist. Zwei Größenordnungen höhere Energien wirken in der Ejektordüse aufgrund von Scherbeanspruchungen, wobei die gezeigten volumenspezifischen Energien der Schubspannung nach Raasch (1961) (vgl. Gl.2.34) entsprechen. Allerdings sind die Belastungen geringer als die mechanische Stabilität der Agglomerate, weshalb keine Fragmentierung auftritt (vgl. Abb.6.1). Die geringen wirkenden Belastungen in turbulenten Strömungen und Scherströmungen können auf die geringeren Dichten und Viskositäten von Gasen im Vergleich zu Flüssigkeiten zurückgeführt werden. Dadurch können gasgetragene Agglomerate nur bei sehr hohen Scherraten desagglomeriert werden. Die mit Abstand größten Beanspruchungen wirken bei der Impaktion. Diese liegen im Bereich von 10^7J/m^3 . Ein Vergleich der ermittelten Einsatzenergien aus den Impaktionsexperimenten mit der wirkenden Haftenergie nach Hamaker zwischen den Primärpartikeln zeigt, dass diese um ein Vielfaches höher sind. Die Abweichung hängt von der fraktalen Dimension und vom Primärpartikelmaterial ab. Die Erhöhung bei niedrigen fraktalen Dimensionen kann zum Teil mit der auftretenden Umstrukturierung erklärt werden.

Aus den Betrachtungen geht hervor, dass die verwendeten Agglomerate nur mittels Impaktion fragmentiert werden können. Die dabei wirkenden volumenspezifischen Energien liegen mehrere Größenordnungen über den Strömungsbeanspruchungen und überschreiten die mechanische Stabilität der Agglomerate. Im Vergleich mit den Untersuchungen von Ammar et al. (2012) und Stahlmecke et al. (2009) wurden hier kleinere Agglomeratgrößen untersucht. Für diese bei den untersuchten Bedingungen nur die Impaktion zur Dispergierung verwendet werden kann, wobei die schräge Impaktion zu einer besseren Fragmentierung führt.

7 Literaturverzeichnis

- Y. Ammar, A. Dehbi, und M. W. Reeks. Break-up of aerosol agglomerates in highly turbulent gas flow. *Flow, Turbulence and Combustion*, 89:465–489, 2012.
- A. Arffman, H. Kuuluvainen, J. Harra, O. Vuorinen, P. Juuti, J. Yli-Ojanperä, J. M. Mäkelä, und J. Keskinen. The critical velocity of rebound determined for sub-micron silver particles with a variable nozzle area impactor. *Journal of Aerosol Science*, 86:32–43, 2015.
- A. I. Ayesh, S. A. Brown, A. Awasthi, S. C. Hendy, P. Y. Convers, und K. Nichol. Coefficient of restitution for bouncing nanoparticles. *Physical Review B*, 81, 2010.
- D. E. Aylor und F. J. Ferrandino. Rebound of pollen and spores during deposition on cylinders by inertial impaction. *Atmospheric Environment*, 19:803–806, 1985.
- D. H. Bache. Floc rupture and turbulence: a framework for analysis. *Chemical Engineering Science*, 59:2521–2534, 2004.
- A. Balakrishnan, P. Pizette, C. Martin, S. Joshi, und S. B.P. Effect of particle size in aggregated and agglomerated ceramic powders. *Acta Materialia*, 58:802–812, 2010.
- S. Blaser. Floccs in shear and strain flows. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225:273–284, May 2000.
- R. M. Brach, P. F. Dunn, und X. Li. Experiments and engineering models of microparticle impact and deposition. *Journal of Adhesion*, 74:227–282, 2000.
- R. S. Bradley. The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 13(86):853–862, 1932.
- A. M. Brasil, T. L. Farias, und M. G. Carvalho. A recipe for image characterization of fractal-like aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 30(10):1379–1389, 1999.
- A. M. Brasil, T. L. Farias, M. G. Carvalho, und U. O. Koylu. Numerical characterization of the morphology of aggregated particles. *Journal of Aerosol Science*, 32:489–508, 2001.
- G. P. Broom. Adhesion of particles in fibrous air filters. *Filtration and Separation*, 16:661–669, 1979.
- S. Brunauer, D. L. Kantro, und C. H. Weise. The surface energies of amorphous silica and hydrous amorphous silica. *Canadian Journal of Chemistry*, 34:1483–1496, 1956.

- G. C. Bushell, Y. D. Yan, D. Woodfield, J. Raper, und R. Amal. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 95:1–50, 2002.
- G. Calvert, M. Ghadiri, und R. Tweedie. Aerodynamic dispersion of cohesive powders: A review of understanding and technology. *Advanced Powder Technology*, 20:4–16, 2009.
- Y.-S. Cheng und H.-C. Yeh. Particle bounce in cascade impactors. *Environmental Science and Technology*, 13(11):1392–1396, 1979.
- H. K. Christenson. Adhesion and surface energy of mica in air and water. *The Journal of Physical Chemistry*, 97:12034–12041, 1993.
- B. Dahneke. The capture of aerosol particles by surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 37(2):342–353, Oktober 1971.
- C. N. Davies. *Aerosol Science*. Academic Press, 1966.
- G. De Falco, M. Commodo, P. Minutolo, und A. D’Anna. Flame-formed carbon nanoparticles: morphology, interaction forces, and hamaker constant from AFM. *Aerosol Science and Technology*, 49:281–289, 2015.
- F. de la Mora, N. Rao, und P. H. McMurry. Inertial impaction of fine particles at moderate reynolds numbers and in the transonic regime with a thin-plate orifice nozzle. *Journal of Aerosol Science*, 21:889–909, 1990.
- B. V. Derjaguin, V. M. Muller, und Y. P. Toporov. Effect of contact deformation on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 53(2):314–326, November 1975.
- B. V. Derjaguin, Y. I. Rabinovich, und N. V. Churaev. Direct measurement of molecular forces. *Nature*, 273:313–318, 1978.
- T. D’Ottavio und S. L. Goren. Aerosol capture in granular beds in the impaction dominated regime. *Aerosol Science and Technology*, 2:91–108, 1983.
- M. L. Eggersdorfer, D. Kadau, H. J. Herrmann, und S. E. Pratsinis. Fragmentation and restructuring of soft-agglomerates under shear. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342:261–268, 2010.
- M. L. Eggersdorfer, A. J. Gröhn, C. M. Sorensen, P. H. McMurry, und S. E. Pratsinis. Mass-mobility characterization of flame-made ZrO_2 aerosols: Primary particle diameter and extent of aggregation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 387:12–23, 2012.
- N. A. Esmen, P. Ziegler, und W. R. The adhesion of particles upon impaction. *Journal of Aerosol Science*, 9(6):547–556, 1978.
- U. Fischer, R. Gomeringer, M. Heinzler, R. Kilgus, F. Näher, S. Oesterle, H. Paetzold, und A. Stephan. *Tabellenbuch Metall*. Verlag Eurpa Lehrmittel, 2008.
- R. J. Francois. Strength of aluminium hydroxide flocs. *Water Research*, 21(9):1023–1030, 1987.

- S. K. Friedlander. *Smoke, Dust, and Haze*. Oxford University Press, 2000.
- S. Froeschke, S. Kohler, A. P. Weber, und G. Kasper. Impact fragmentation of nanoparticle agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 34:275–287, 2003.
- M. Gensch und A. P. Weber. Fragmentierung von gasgetragenen Nanopartikel-Agglomeraten bei schräger Impaktion. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(3):270–279, 2014.
- M. Gensch und A. P. Weber. Rebound behavior of nanoparticle-agglomerates. *Advanced Powder Technology*, 28(8):1930–1942, 2017a.
- M. Gensch und A. P. Weber. Fragmentation in oblique impaction for nanoparticle-agglomerates with different structures. *submitted to Advanced Powder Technology*, 2017b.
- R. Givhchi und Z. Tan. An overview of airborne nanoparticle filtration and thermal rebound theory. *Aerosol and Air Quality Research*, 14:45–63, 2014.
- R. Givhchi und Z. Tan. The effect of capillary force on airborne filtration. *Journal of Aerosol Science*, 83:12–24, 2015.
- H. C. Hamaker. The London-Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4: 1058–1072, October 1937.
- S. Harada, R. Tanaka, H. Nogami, und M. Sawada. Dependence of fragmentation behavior of colloidal aggregates on their fractal structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301: 123–129, 2006.
- A. Heel und G. Kasper. Production and characterization of Pd/SiO₂ catalyst nanoparticles from a continous MOCVS/MOCVD aerosol process at atmospheric pressure. *Aerosol Science and Technology*, 39:1027–1037, 2005.
- W. R. Heinson, C. M. Sorensen, und A. Chakrabarti. Does shape anisotropy control the fractal dimension in diffusion-limited cluster-cluster aggregation? *Aerosol Science and Technology*, 44:i–iv, 2010.
- K. Higashitani und K. Iimura. Two-dimensional simulation of the breakup process of aggregates in shear and elongational flows. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204:320–327, 1998.
- W. C. Hinds. *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley and Sons, Inc., 2. edition, 1999.
- S. W. Horwatt, I. Manas-Zloczower, und D. L. Feke. Dispersion behavior of heterogenous agglomerates at supercritical stresses. *Chemical Engineering Science*, 47(8):1849–1855, 1992.
- F. Huber. *Entwicklung eines Systems zur Online-Charakterisierung von Nanopartikeln in der Gasphase auf Basis der Weitwinkel-Lichtstreuung und Laserinduzierten Inkandeszenz*. PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2017.

- F. J. T. Huber, M. Altenhoff, und S. Will. A mobile system for a comprehensive online-characterization of nanoparticle aggregates based on wide-angle light scattering and laser-induced incandescence. *Review of Scientific Instruments*, 87, 2016.
- Y. Hwang, J.-K. Lee, J.-K. Lee, Y.-M. Jeong, S.-I. Cheong, Y.-C. Ahn, und S. H. Kim. Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids. *Powder Technology*, 186:145–153, 2008.
- M. Ihalainen, T. Lind, T. Torvela, K. E. J. Lehtinen, und J. Jokiniemi. A method to study agglomerate breakup and bounce during impaction. *Aerosol Science and Technology*, 46(9): 990–1001, 2012.
- M. Ihalainen, T. Lind, A. Arffman, T. Torvela, und J. Jokiniemi. Break-up and bounce of TiO_2 agglomerates by impaction. *Aerosol Science and Technology*, 48(1):31–41, 2014a.
- M. Ihalainen, T. Lind, J. Ruusunen, P. Tiitta, A. Lähde, T. Torvela, und J. Jokiniemi. Experimental study on bounce of submicron agglomerates upon inertial impaction. *Powder Technology*, 268:203–209, 2014b.
- J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 3. edition, 2011.
- P. Jarvis, B. Jefferson, J. Gregory, und S. A. Parsons. A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 39:3121–3137, 2005.
- K. L. Johnson. *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, 1985.
- K. L. Johnson, K. Kendall, und A. D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 324(1558): 301–313, 1971.
- S.-C. Jung, D. Suh, und W.-S. Yoon. Molecular dynamics simulation on the energy exchanges and adhesion probability of nano-sized particle colliding with a weakly attractive static surface. *Journal of Aerosol Science*, 41:745–759, 2010.
- K. D. Kafui und C. Thornton. Numerical simulations of impact breakage of a spherical crystalline agglomerate. *Powder Technology*, 109:113–132, 2000.
- D. Ke, H. Liu, X. Peng, T. Liu, und K. Dai. Preparation and photocatalytic activity of WO_2/TiO_2 nanocomposite particles. *Material Letters*, 62:447–450, 2008.
- E. O. Knutson und K. T. Whitby. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6(6):443–451, 1975.
- M. Kobayashi, Y. Adachi, und S. Ooi. Breakup of fractal flocs in a turbulent flow. *Langmuir*, 15: 4351–4356, 1999.
- A. G. Konstandopoulos. Particle sticking/rebound criteria at oblique impact. *Journal of Aerosol Science*, 37:292–305, 2006.

- Y. Kousaka, K. Okuyama, A. Shimizu, und T. Yoshida. Dispersion mechanism of aggregate particles in air. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 12(2):152–159, 1979.
- Y. Kousaka, K. Okuyama, und A. C. Payatakes. Physical meaning and evaluation of dynamic shape factor of aggregate particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 84(1):91–99, 1981.
- Y. Kousaka, Y. Endo, T. Horiuchi, und T. Niida. Dispersion of aggregate particles by acceleration in air stream. *KONA*, 11:199–206, 1993.
- S. Kütz und A. Schmidt-Ott. Use of a low-pressure impactor for fractal analysis of submicron particles. *Journal of Aerosol Science*, 21(Suppl. 1):S47–S50, 1990.
- H. Kuuluvainen, A. Arffman, A. Järvinen, J. Harra, und J. Keskinen. The effect of materials and obliquity of the impact on the critical velocity of rebound. *Aerosol Science and Technology*, 51(3):301–310, 2017.
- D. Langer. *Konstruktionsmethodische Auslegung eines Trockendispergierers*. PhD thesis, TU Clausthal, 2010.
- H. Lari, J. Chouki, und J. Tavares. De-agglomeration of nanoparticles in a jet impactor-assisted fluidized bed. *Powder Technology*, 316:455–461, 2017.
- M. Lattuada, H. Wu, und M. Morbidelli. A simple model for the structure of fractal aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268(1):106–120, December 2003.
- J. M. Lee, C. Curran, und K. G. Watkins. Laser removal of copper particles from silicon wafers using UV, visible and IR radiation. *Applied Physics A Materials Science and Processing*, 73:219–224, 2001.
- J. Leentvaar und M. Rebhun. Strength of ferric hydroxide flocs. *Water Research*, 17(8):895–902, 1983.
- T. Li, Z. Zhu, D. Wang, C. Yao, und H. Tang. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. *Powder Technology*, 168:104–110, 2006.
- X. Li, P. F. Dunn, und R. M. Brach. Experimental and numerical studies on the normal impact of microspheres with surfaces. *Journal of Aerosol Science*, 30:439–449, 1999.
- T. Lind, Y. Ammar, A. Dehbi, und S. Güntay. De-agglomeration mechanisms of TiO₂ aerosol agglomerates in PWR steam generator tube rupture conditions. *Nuclear Engineering and Design*, 240:2046–2053, 2010.
- B. B. Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, 1983.
- manufacturer information AzoMaterials. website, Februar 2016.
- manufacturer information GoodFellow. website, Februar 2016.
- manufacturer information TedPella. website, Februar 2016.

- M. M. Maricq, S. J. Harris, und J. J. Szenté. Soot size distributions in rich premixed ethylene flames. *Combustion and Flame*, 132:328–342, 2003.
- V. A. Marple. *A fundamental study of inertial impactors*. PhD thesis, University of Minnesota, 1970.
- B. Maze, H. Vahedi Tafreshi, Q. Wang, und B. Pourdeyhi. A simulation of unsteady-state filtration via nanofiber media at reduced operating pressures. *Journal of Aerosol Science*, 38: 550–571, 2007.
- L. Mädler, A. A. Lall, und S. K. Friedlander. One-step aerosol synthesis of nanoparticle agglomerate films: simulation of film porosity and thickness. *Nanotechnology*, 17:4783–4795, 2006.
- L. Z. Mezey und J. Giber. The surface free energies of solid chemical elements: calculation from internal free enthalpies of atomization. *Japanese Journal of Applied Physics*, 21:1569–1571, 1982.
- B. K. Mishra und C. Thornton. Impact breakage of particle agglomerates. *International Journal of Mineral Processing*, 61:225–239, 2001.
- R. Moreno, M. Ghadiri, und S. J. Antony. Effect of the impact angle on the breakage of agglomerates: a numerical study using DEM. *Powder Technology*, 130:132–137, 2003.
- S. Niedballa. *Dispergierung von feinen Partikelfractionen in Gasströmungen - Einfluss von Dispergierbeanspruchung und oberflächenmodifizierenden Zusätzen*. PhD thesis, TU Freiberg, 1999.
- S. Niedballa und K. Husemann. Modeling of the dispersion force and experimental study of influence of dispersion stress. *Chemical Engineering and Technology*, 23(9):795–801, 2000.
- J. D. Nowak, A. R. Beaber, O. Ugurlu, S. L. Girshick, und W. W. Gerberich. Small size strength dependence on dislocation nucleation. *Scripta Materialia*, 62:819–822, 2010.
- H. Oltmann, J. Reimann, und S. Will. Wide-angle light scattering (WALS) for soot aggregates characterization. *Combustion and Flame*, 157(3):516–522, 2010.
- P. R. Owen. Pneumatic transport. *Journal of Fluid Mechanics*, 39(2):407–432, November 1969.
- W. Peukert, D. Segets, L. Pflug, und G. Leugering. *Advances in Chemical Engineering*, volume 46, chapter Unified Design Strategies for Particulate Products, pages 1–81. Elsevier, 2015.
- S. Prucker, W. Meier, und W. Stricker. A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H₂/air flames. *Review of Scientific Instruments*, 65(9):2908–2911, September 1994.
- J. Raasch. *Beanspruchung und Verhalten suspendierter Feststoffteilchen in Scherströmungen hoher Zähigkeit*. PhD thesis, TH Karlsruhe, 1961.
- A. M. Rajathurai. *Untersuchung zur Dispergierung und Desagglomeration von submikronen Partikelensembeln*. PhD thesis, Universität Duisburg, 1990.

- S. Rennecke. *Kontaktphänomene bei Hochgeschwindigkeitskollisionen von Nanopartikeln mit Oberflächen*. PhD thesis, TU Clausthal, 2015.
- S. Rennecke und A. P. Weber. The critical velocity for nanoparticle rebound measured in a low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science*, 58:135–147, 2013a.
- S. Rennecke und A. P. Weber. A novel model for the determination of nanoparticle impact velocity in low pressure impactors. *Journal of Aerosol Science*, 55:89–103, 2013b.
- S. Rennecke und A. P. Weber. On the pressure dependence of thermal rebound. *Journal of Aerosol Science*, 58:129–134, 2013c.
- S. Rennecke und A. P. Weber. Charge transfer to metal nanoparticles bouncing from conductive surfaces. *Aerosol Science and Technology*, 48:1059–1069, 2014.
- K. Reuter-Hack, A. P. Weber, S. Rösler, und G. Kasper. First LDA measurements of nanoparticle velocities in a low-pressure impacting jet. *Aerosol Science and Technology*, 41:277–283, 2007.
- H. Rumpf. Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten. *Chemie Ingenieur Technik*, 42(8):538–540, 1970.
- H. Rumpf und J. Raasch. Desagglomeration in Strömungen. In *Symposium Zerkleinern*. Verlag Chemie, 1962.
- S. P. Rwei, I. Manas-Zloczower, und D. L. Feke. Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows. *Polymer Engineering and Science*, 30(12):701–706, June 1990.
- A. Samimi, R. Moreno, und M. Ghadiri. Analysis of impact damage of agglomerates: effect of impact angle. *Powder Technology*, 143-144:97–109, 2004.
- R. J. Samson, G. W. Mulholland, und J. W. Gentry. Structural analysis of soot agglomerates. *Langmuir*, 3:272–281, 1987.
- A. R. Savkoor und G. A. D. Briggs. Effect of tangential force on the contact of elastic solids in adhesion. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 356:103–114, 1977.
- A. Schmidt-Ott. New approaches to in situ characterization of ultrafine agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 19(5):553–563, 1988.
- C. Schöner, S. Rennecke, A. P. Weber, und T. Pöschel. Introduction of a new technique to measure the coefficient of restitution for nanoparticles. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(3):365–374, 2014.
- M. Seipenbusch, A. P. Weber, A. Schiel, und G. Kasper. Influence of the gas atmosphere on restructuring and sintering kinetics of nickel and platinum aerosol nanoparticle agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 34:1699–1709, 2003.
- M. Seipenbusch, P. Toneva, W. Peukert, und A. P. Weber. Impact fragmentation of metal nanoparticle agglomerates. *Particle and Particle Systems Characterization*, 24:193–200, 2007.

- M. Seipenbusch, S. Rothenbacher, M. Kirchhoff, H.-J. Schmid, G. Kasper, und A. P. Weber. Interparticle forces in silica nanoparticle agglomerates. *Journal of Nanoparticle Research*, 12: 2037–2044, 2010.
- R. Sempéré, D. Bourret, T. Woignier, J. Phalippou, und R. Jullien. Scaling approach to sintering of fractal matter. *Physical Review Letters*, 71(20):3307–3310, November 1993.
- W. O. Smith, P. D. Foote, und P. F. Busang. Packing of homogenous spheres. *Physical Review*, 34:1271–1274, November 1929.
- R. C. Sonntag und W. B. Russel. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses: Ii. theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 115(2):378–389, 1987.
- R. C. Sonntag und W. N. Russel. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses: I. shear experiments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 113(2):399–413, 1986.
- C. M. Sorensen. Light scattering by fractal aggregates: A review. *Aerosol Science and Technology*, 35(2):648–687, 2001.
- C. M. Sorensen. The mobility of fractal aggregates: A review. *Aerosol Science and Technology*, 45:765–779, 2011.
- C. M. Sorensen und G. C. Roberts. The prefactor of fractal aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186:447–452, 1997.
- B. Stahlmecke, S. Wagener, C. Asbach, H. Kaminski, H. Fissan, und T. A. J. Kuhlbusch. Investigation of airborne nanopowder agglomerate stability in an orifice under various differential pressure conditions. *Journal of Nanoparticle Research*, 11:1625–1635, 2009.
- M. Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik 2*. Springer, 1993.
- D. Tabor. Surface forces and surface interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58(1): 2–13, January 1977.
- S. Tang, Y. Ma, und C. Shiu. Modelling the mechanical strength of fractal aggregates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180:7–16, 2001.
- C. Thornton und L. Liu. How do agglomerates break? *Powder Technology*, 143-144:110–116, 2004.
- C. Thornton, K. K. Yin, und M. J. Adams. Numerical simulation of the impact fracture and fragmentation of agglomerates. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29:424–435, 1996.
- Z. B. Tong, R. Y. Yang, A. B. Yu, S. Adi, und H. K. Chan. Numerical modelling of the breakage of loose agglomerates of fine particles. *Powder Technology*, 196:213–221, 2009.
- C.-J. Tsai, D. Y. H. Pui, und Y. H. Liu. Capture and rebound of small particles upon impact with solid surfaces. *Aerosol Science and Technology*, 12:497–507, 1990.

- H. Wadell. Volume, shape, and roundness of rock particles. *The Journal of Geology*, 40(5): 443–451, 1932.
- S. Wall, W. John, H.-C. Wang, und S. L. Goren. Measurement of kinetic energy loss for particles impacting surfaces. *Aerosol Science and Technology*, 12(4):926–946, 1990.
- D. Walter. *Nanomaterials -DFG report*, chapter Primary Particles - Agglomerates - Aggregates, pages 9–25. Wiley-VCH, 2013.
- H.-C. Wang und W. John. *Particles on Surfaces, 1: Detection, Adhesion and Removal*, chapter Dynamic Adhesion of Particles Impacting a Cylinder, pages 211–224. Plenum, 1988a.
- H.-C. Wang und W. John. Dynamic contact charge transfer considering plastic deformation. *Journal of Aerosol Science*, 19(4):399–411, 1988b.
- H.-C. Wang und G. Kasper. Filtration efficiency of nanometer-size aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 22(1):31–41, 1991.
- A. P. Weber und S. K. Friedlander. Relation between coordination number and fractal dimension of aerosol agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 28(Suppl 1):S765, 1997a.
- A. P. Weber und S. K. Friedlander. In situ determination of the activation energy for restructuring of nanometer aerosol agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 28(2):179–192, 1997b.
- R. Weichert. Theoretical prediction of energy consumption and particle size distribution in grinding and drilling of brittle materials. *Particle and Particle Systems Characterization*, 8: 55–62, 1991.
- G. Weir und P. McGavin. The coefficient of restitution for the idealized impact of a spherical, nano-scale particle on a rigid plane. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 464:1295–1307, Februar 2008.
- R. Wengeler und H. Nirschl. Turbulent hydrodynamic stress induced dispersion and fragmentation of nanoscale agglomerates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 306:262–273, 2007.
- R. Wengeler, A. Teleki, M. Vetter, S. E. Pratsinis, und H. Nirschl. High-pressure liquid dispersion and fragmentation of flame-made silica agglomerates. *Langmuir*, 22:4928–4935, 2006.
- R. Wernet, A. G. Schunck, W. Baumann, H.-R. Paur, und M. Seipenbusch. Quantification of interparticle forces by energy controlled fragmentation analysis. *Journal of Aerosol Science*, 84:14–20, 2015.
- N. B. Wood. A simple method for the calculation of turbulent deposition to smooth and rough surfaces. *Journal of Aerosol Science*, 12(3):275–290, 1981.
- C.-Y. Wu, L.-Y. Li, und C. Thornton. Rebound behavior of spheres for plastic impacts. *International Journal of Impact Engineering*, 28:929–946, 2003.

- C.-Y. Wu, C. Thornton, und L.-Y. Li. A semi-analytical model for oblique impacts of elastoplastic spheres. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 465:937–960, 2009.
- M. K. Wu und S. K. Friedlander. Note on the power law equation for fractal-like aerosol agglomerates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 159:246–248, 1993.
- A. K. C. Yeung und R. Pelton. Micromechanics: A new approach to studying the strength and breakup of flocs. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184:579–585, 1996.
- S. Yuu und T. Oda. Disruption mechanism of aggregate aerosol particles through an orifice. *Journal AIChe*, 29(2):191–198, March 1983.
- L. Zeng und A. P. Weber. Aerosol synthesis of nanoporous silica particles with controlled pore size distribution. *Journal of Aerosol Science*, 76:1–12, 2014.
- S.-H. Zhang, Y. Akutsu, L. M. Russel, R. C. Flagan, und J. H. Seinfeld. Radial differential mobility analyzer. *Aerosol Science and Technology*, 23(3):357–372, 1995.
- B. Zhao, Z. Yang, J. Wang, M. V. Johnston, und H. Wang. Analysis of soot nanoparticles in a laminar premixed ethylene flame by scanning mobility particle sizer. *Aerosol Science and Technology*, 37:611–620, 2003.

8 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	J	Hamaker-Konstante
A_{frac}	-	fraktaler Vorfaktor
A_{Aggl}	m^2	mittlere Projektionsfläche der Ausgangsagglomerate
$\bar{A}_{\text{Fragment}}$	m^2	mittlere Projektionsfläche der Fragmente
$A_{\text{Imp}}, B_{\text{Imp}}$	-	Parameter für die Berechnung der dimensionslosen Impaktionsgeschwindigkeit
A_i	m^2	Anströmfläche Partikel i
A_P	m^2	Anströmfläche Partikel
A_U	m^2	abgeschattete Fläche
A_{Si}	m^2	Segmentfläche von Partikel A,B, die zur abgeschatteten Fläche beitragen
a	m	Radius der Kontaktfläche
a_{DMT}	m	Radius der Kontaktfläche nach dem DMT-Modell aufgrund von Adhäsion
a_{JKR}	m	Radius der Kontaktfläche nach dem JKR-Modell aufgrund von Adhäsion
b		Formfaktor eines Agglomerats im Modell von Tang et al. (2001)
b_0		Formfaktor eines Primärpartikels im Modell von Tang et al. (2001)
C	-	Fitparameter, der mit der mechanischen Stabilität von Agglomeraten in Scherströmungen korreliert
C_C	-	Cunningham-Korrektur
C_{Susp}	-	Partikelmassenkonzentration in der Suspension
c_n	-	Koordinationszahl der Primärpartikel
c_{Wi}	-	Widerstandsbeiwert des Partikels i
D_D	m	Düsendurchmesser der Beschleunigungsdüse im Impaktor

D_f	-	fraktale Dimension
E_W, F_W, G_W	-	Fitparameter für die Berechnung des effektiven Impaktionswinkels
E_{Ad}	J	Adhäsionsenergie
$E_{Ad, Aggl}$	J	Adhäsionsenergie eines Agglomerats
$E_{Ad, DMT}$	J	Adhäsionsenergie nach dem DMT-Modell
$E_{Ad, Hamaker}$	J	Adhäsionsenergie nach dem Hamaker-Modell
$E_{Ad, JKR}$	J	Adhäsionsenergie nach dem JKR-Modell
$E_{Ad, PP}$	J	Adhäsionsenergie der Primärpartikel
E_{Asp}	J	Energiedissipation aufgrund plastischer Verformung von Oberflächenrauigkeiten
E_{Modul}	N/m^2	Elastizitätsmodul
E_p	J	Energiedissipation aufgrund plastischer Verformung eines Partikels
$E_{r,i}$	J	Potenzialwall, den ein Partikel in der Annäherungsphase (i) und Abspringphase (r) erfährt
E^*	N/m^2	effektiver Elastizitätsmodul
e	-	Restitutionskoeffizient
e_n	-	normaler Restitutionskoeffizient
F	-	Fitparameter, der die mechanische Stabilität von Agglomeraten in einer turbulenten Strömung beschreibt
F_{Ad}	N	Adhäsionskraft
$F_{Ad, Hamaker}$	N	Adhäsionskraft nach dem Hamaker-Modell
$F_{Ad, DMT}$	N	Adhäsionskraft nach dem DMT-Modell
$F_{Ad, JKR}$	N	Adhäsionskraft nach dem JKR-Modell
F_D	N	Dispergierungskraft in einer Beschleunigungsströmung
$F_{D,n}$	N	normale Komponente der Dispergierungskraft in einer Beschleunigungsströmung
$F_{D,t}$	N	tangentiale Komponente der Dispergierungskraft in einer Beschleunigungsströmung
$F_{W,i}$	N	Widerstandskraft des Partikels A,B
FG	-	Fragmentierungsgrad
FG_0	-	maximal erreichbarer Fragmentierungsgrad

$f(N_{pp})$	-	Vorfaktor in der Weibullstatistik
G_i	N/m^2	Schubmodul des Partikels bzw. Substrats
G^*	N/m^2	effektiver Schubmodul
h	m	Halslänge
K	N/m^2	mechanische Konstante bei der Kombination verschiedener Materialien
k_i	m^2/N	mechanische Konstante Material i
k_{tang}	m^3/J	Vorfaktor in der Weibullstatistik bei der tangentialen Impaktion, der die Sensitivität auf die tangentielle Impaktionsgeschwindigkeit widerspiegelt
k_{90}	m^3/J	Vorfaktor in der Weibullstatistik bei der senkrechten Impaktion, der die Sensitivität auf die normale Impaktionsgeschwindigkeit widerspiegelt
L	m	Länge
l	m	charakteristische Länge Agglomerat
l_0	m	charakteristische Länge Primärpartikel
$m_{A,B}$	kg	Masse des Partikels A,B
\dot{m}_{Gas}	kg/s	Gasmassenstrom in den Impaktor
m_{ges}	kg	Masse aller Primärpartikel in einem Agglomerat
m_i	kg	Masse eines Primärpartikels in einem Agglomerat
$N_{Bindungen,i}$	#	Anzahl der interpartikulären Bindungen in einem Agglomerat
N_{pp}	#	Anzahl der Primärpartikel in einem Agglomerat
$N_{pp,Kontakt}$	#	Anzahl der Primärpartikel in Kontakt mit dem Substrat
p_{Imp}	bar	Impaktionsdruck
p_{50}	bar	Druck, bei dem 50% der Partikel im Impaktor abgeschieden werden
q	-	Fitparameter, der die Sensitivität der Agglomerate in Scherströmungen beschreibt
q_{turb}	-	Fitparameter, der die Sensitivität der Agglomerate in turbulenten Strömungen beschreibt
R_G	m	Gyrationsradius
R_{Gas}	$J/(K \cdot kg)$	spezielle Gaskonstante
R_p	m	Partikelradius

8 Symbolverzeichnis

Re	-	Reynolds-Zahl
r_i	m	Abstand des Primärpartikelmittelpunkts zum Agglomeratschwerpunkt
r_{PP}	m	Radius eines Primärpartikels
\bar{S}	m	verfügbare Beschleunigungsstrecke
Stk	-	Stokes-Zahl
Stk [*]	-	Stokes-Zahl aus dem Modell von Rennecke und Weber (2013b)
\bar{S}_{99}	m	benötigte Beschleunigungsstrecke zum Erreichen von 99%· $u_{\max, \text{Gas}}$
s	m	Abstand der Partikelmittelpunkte
T	K	Temperatur
u_{Gas}	m/s	mittlere Gasgeschwindigkeit in der Beschleunigungsdüse im Impaktor
u_{Imp}	m/s	Impaktionsgeschwindigkeit der Partikel auf die Abscheideplatte im Impaktor
\bar{u}_{Imp}	-	dimensionslose Impaktionsgeschwindigkeit
$u_{\max, \text{Gas}}$	m/s	maximale Gasgeschwindigkeit in der Beschleunigungsdüse des Impaktors
u_{mittel}	m/s	Relativgeschwindigkeit am Mittelpunkt zwischen zwei Partikeln
u_R	m/s	Relativgeschwindigkeit
\dot{V}_{Gas}	m ³ /s	Gasvolumenstrom in den Impaktor
v	m/s	Partikelimpaktionsgeschwindigkeit
v_{crit}	m/s	Impaktionsgeschwindigkeit, ab der Abspringen einsetzt
v_{Einsatz}	m/s	Einsatzgeschwindigkeit für Fragmentierung während der Impaktion
$v_{\text{Einsatz}, 90}$	m/s	Einsatzgeschwindigkeit für Fragmentierung bei senkrechter Impaktion
v_{rebound}	m/s	Abspringgeschwindigkeit
v_{tang}	m/s	tangentiale Impaktionsgeschwindigkeit
$v_{\text{tang}, \text{Einsatz}}$	m/s	tangentiale Einsatzgeschwindigkeit für Fragmentierung
$v_{\text{Tang}}, w_{\text{Tang}}$	-	Fitparameter
v_y	m/s	Impaktionsgeschwindigkeit, ab der plastische Verformung einsetzt

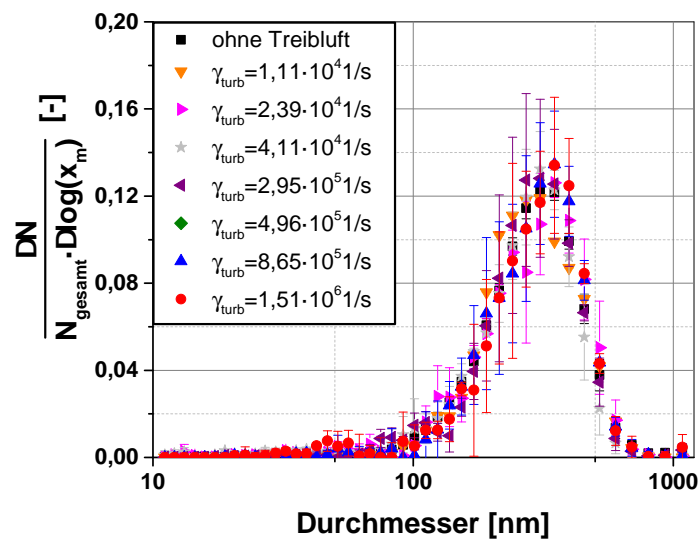
We^*	-	modifizierte Weber-Zahl
x	m	reduzierter Partikeldurchmesser
x_{Fragment}	m	Fragmentgröße
x_i	m	Durchmesser des Agglomerats/Partikels
x_m	m	Mobilitätsdurchmesser
x_{Tropfen}	m	Tropfendurchmesser
Y_{Partikel}	N/m ²	Fließgrenze des Partikelmaterials
z	m	Abstand bei molekular glatten Oberflächen
α_p	-	Packungsfaktor im Modell von Tang et al. (2001)
β	-	Faktor für die Reduzierung der Kontaktfläche
$\Delta\gamma$	J/m	Oberflächenenergie in der Grenzfläche
$\dot{\gamma}_{\text{Scher}}$	1/s	Scherrate durch einen Geschwindigkeitsgradienten
$\dot{\gamma}_{\text{turb}}$	1/s	turbulente Scherrate
δ	-	Wert, der vom Adhäsionsmodell abhängt
ε	-	Porosität
$\varepsilon_{\text{turb}}$	m ² /s ³	turbulente Energiedissipationsrate
η_{fl}	Pas	dynamische Viskosität des Fluids
$\eta_{\text{Kolmogorovo}}$	m	Kolmogorov-Länge
θ_{cr}	°	Grenzwinkel, unterhalb dessen kein Anhaften möglich ist
θ_{effektiv}	°	effektiver Impaktionswinkel
$\theta_{\text{geometrisch}}$	°	geometrischer Impaktionswinkel
$\theta_{r,r}$	°	Grenzwinkel, ab dem der Übergang vom Rollen zum Rutschen stattfindet
λ	m	mittlere freie Weglänge
μ	-	Reibungskoeffizient
μ_*	-	effektiver Reibungskoeffizient für die Berechnung des kritischen Impaktionswinkels nach Konstandopoulos (2006)
ν	m ² /s	kinematische Viskosität
ν_{Po}	-	Poisson-Zahl

8 Symbolverzeichnis

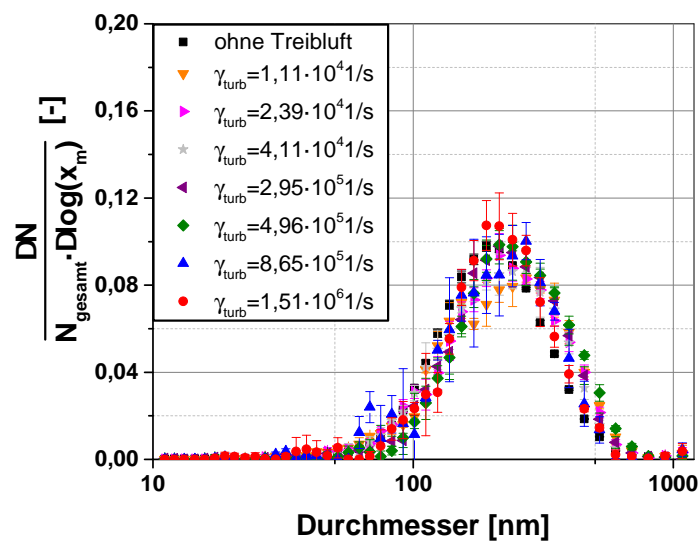
ξ	-	Verhältnis der Adhäsionsenergie eines fraktalen Agglomerates zu einem sphärischen Partikel mit dem selben Mobilitätsdurchmesser
ρ_{Aggl}	kg/m ³	Agglomeratdichte
ρ_{fl}	kg/m ³	Fluiddichte
ρ_{Gas}	kg/m ³	Gasdichte
ρ_i	kg/m ³	Dichte der Partikel A,B
ρ_P	kg/m ³	Partikeldichte
ρ_{Susp}	kg/m ³	Dichte der Suspension
$\sigma_{Aggl,Ba}$	N/m ²	mechanische Stabilität eines Agglomerats nach dem Modell von Bache (2004)
$\sigma_{0,Ba}$	N/m ²	Skalierungsfaktor für die Berechnung der mechanischen Stabilität eines Agglomerats nach dem Modell von Bache (2004)
$\sigma_{Aggl,SR}$	N/m ²	mechanische Stabilität eines Agglomerats nach dem Modell von Sonntag und Russel (1987)
$\sigma_{0,SR}$	N/m ²	Skalierungsfaktor für die Berechnung der mechanischen Stabilität eines Agglomerats nach dem Modell von Sonntag und Russel (1987)
$\sigma_{0,Wengeler}$	N/m ²	Skalierungsfaktor für die Berechnung der mechanischen Stabilität eines Agglomerats nach dem Modell von Wengeler und Nirschl (2007)
σ_{Zug}	N/m ²	mechanische Stabilität eines Agglomerats bei Zugbeanspruchung
$\tau_{Rotation}$	N/m ²	Beanspruchung durch Rotation in einer Scherströmung
τ_{Schub}	N/m ²	Schubbeanspruchung in einer Scherströmung
τ_{turb}	N/m ²	Beanspruchung in einer turbulenten Strömung
φ	°	Winkel für die Berechnung der Dispergierungskraft in einer Beschleunigungsströmung
φ_{Grenz}	°	Grenzwinkel, ab dem sich die abgeschattete Fläche verringert
χ_{lag}	-	Lag-Faktor
ω	-	Taborparameter

9 Anhang

PGV bei turbulenter Beanspruchung

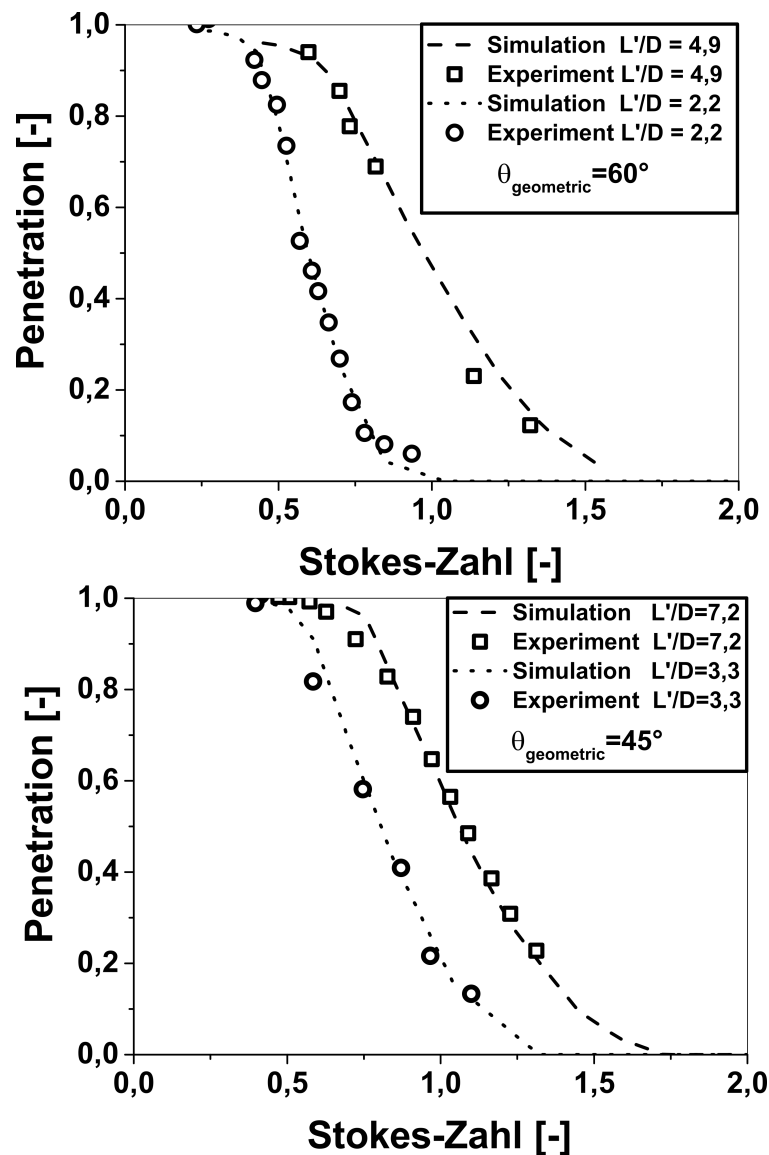


PGV der Agglomerate aus Pt-Primärpartikeln bei verschiedenen turbulenten Scherraten



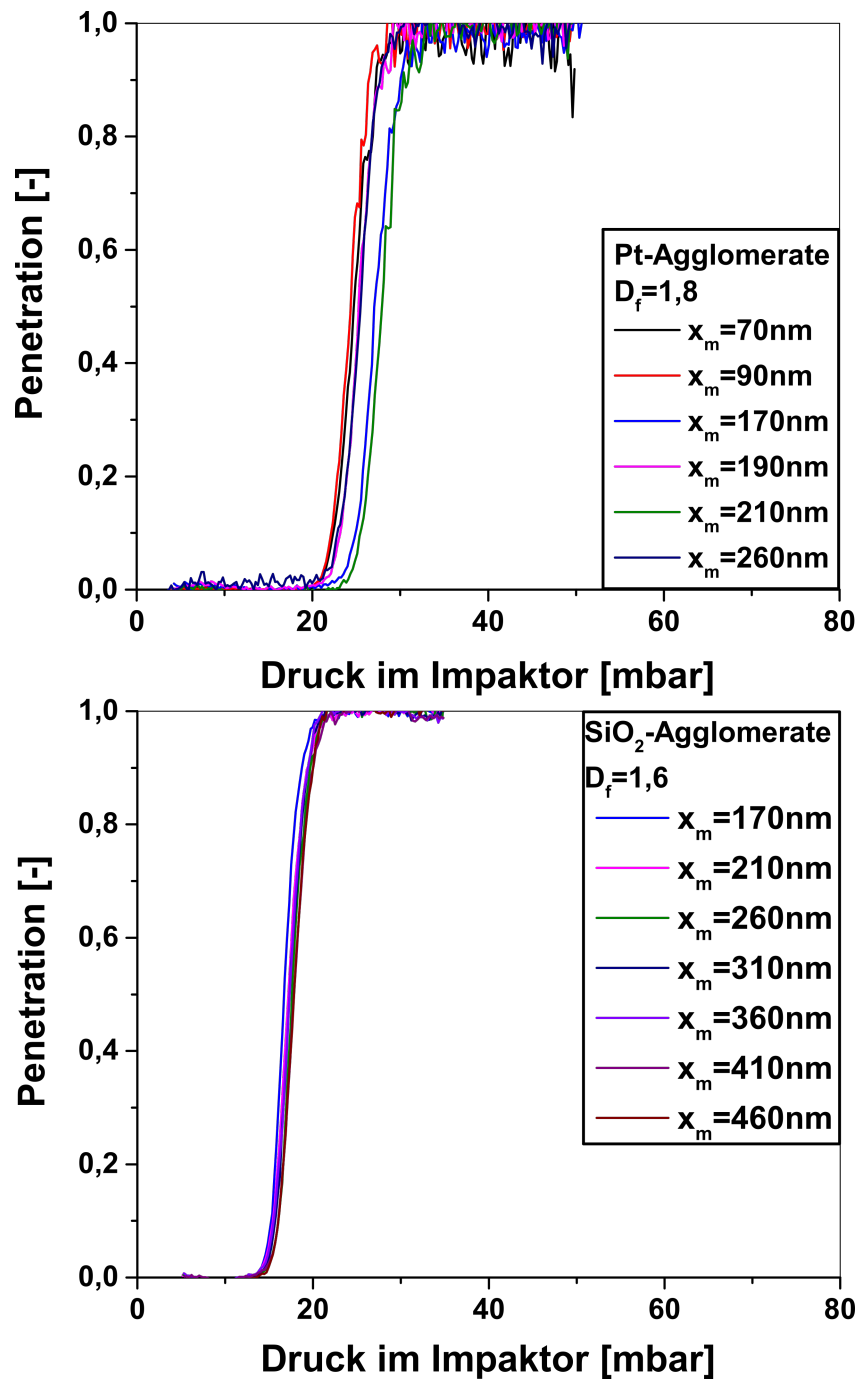
PGV der Agglomerate aus SiO₂-Primärpartikeln bei verschiedenen turbulenten Scherraten

Vergleich der zwischen CFD-Simulationen und Experimenten im Niederdruckimpaktor



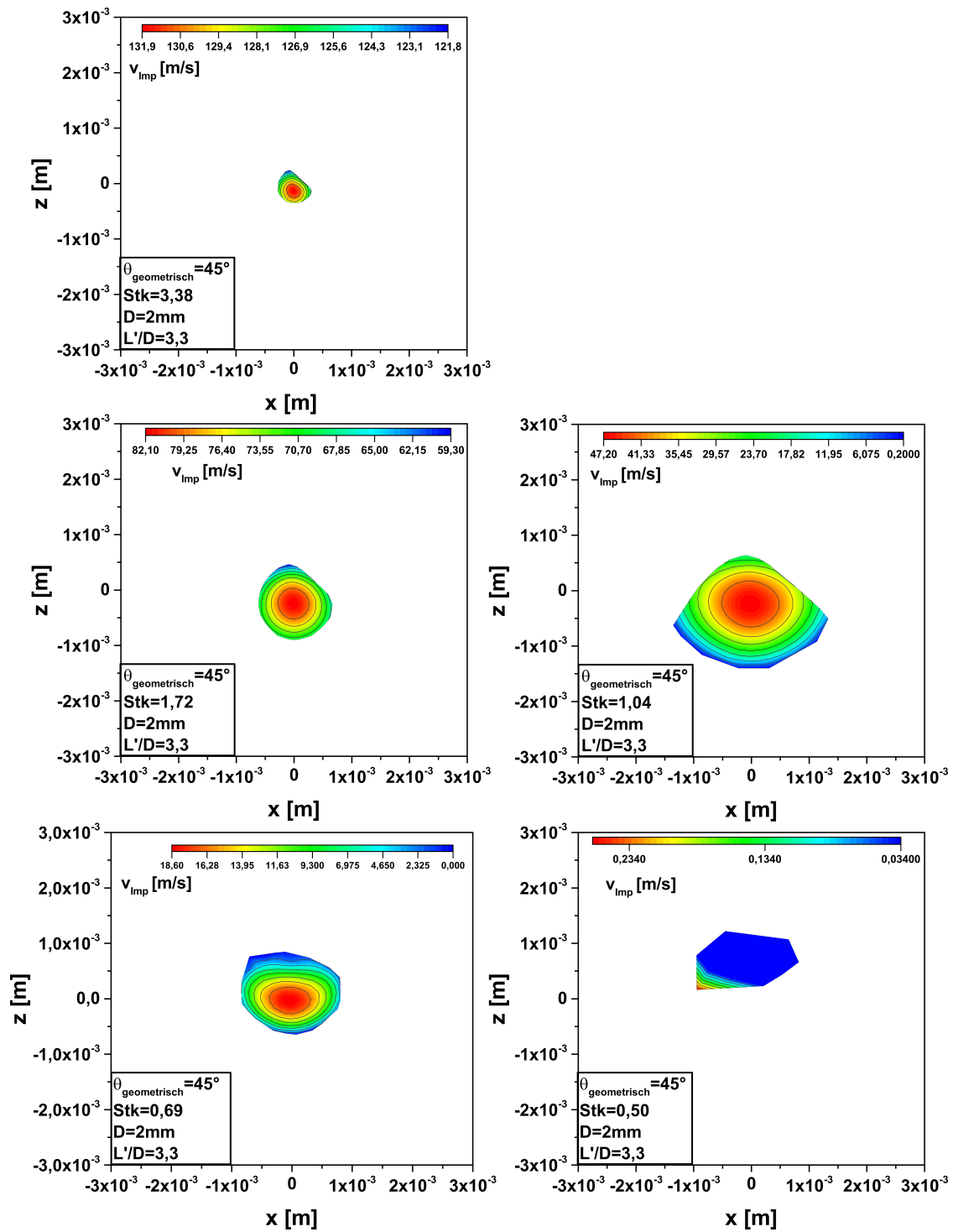
Vergleich von CFD berechneten Trennkurven mit experimentell bestimmten Trennkurven für Silberpartikel

Trennkurven der offen-strukturierten Agglomerate aus Pt und SiO₂-Partikel

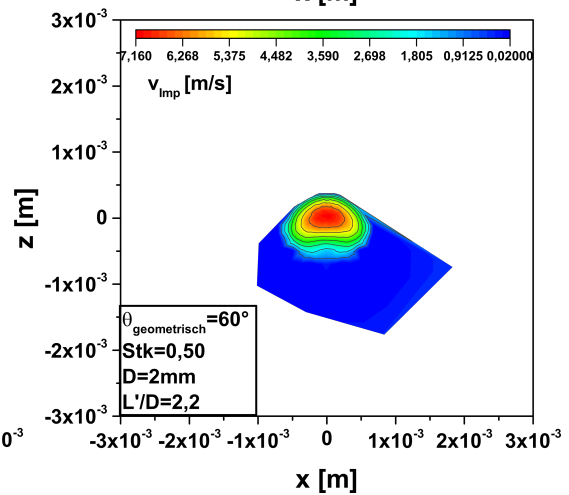
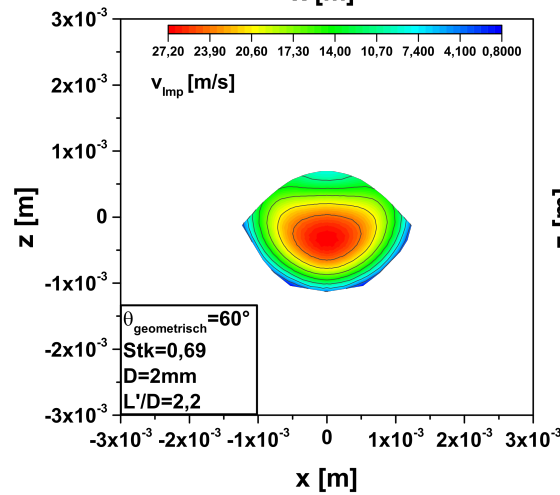
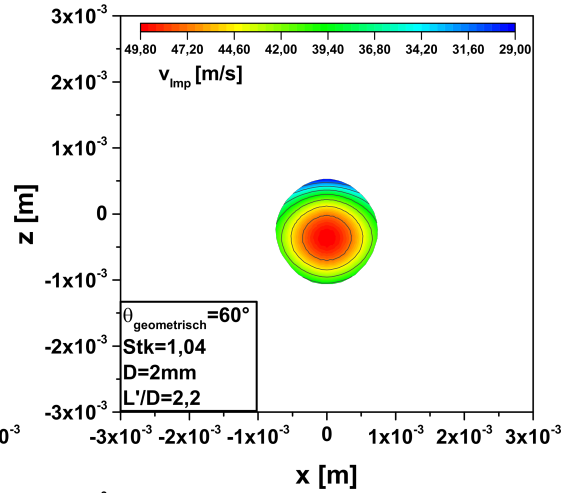
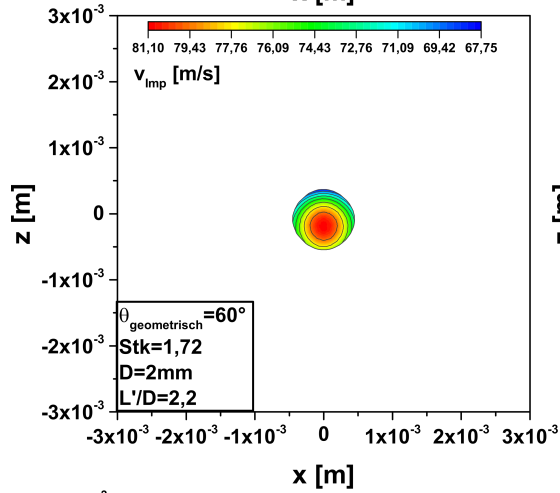
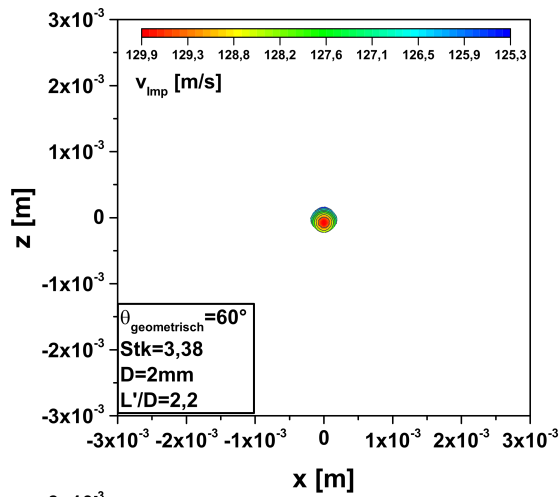


Trennkurven im Niederdruckimpaktor für unterschiedliche Agglomeratgrößen mit Primärpartikel aus (oben) Pt und (unten) SiO₂

Geschwindigkeitsverteilungen im schrägen Impaktor

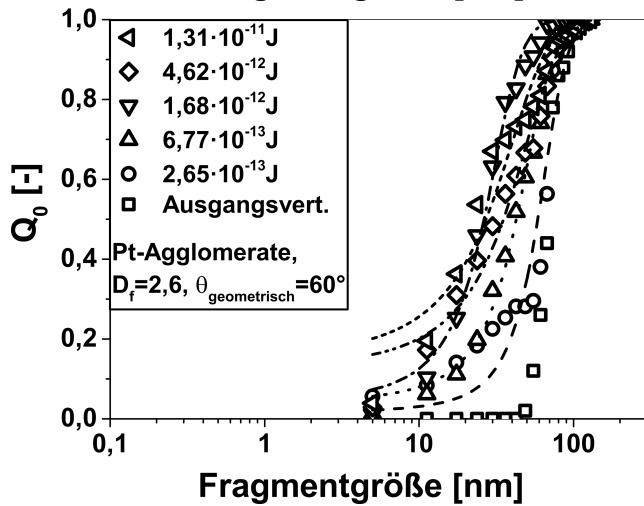
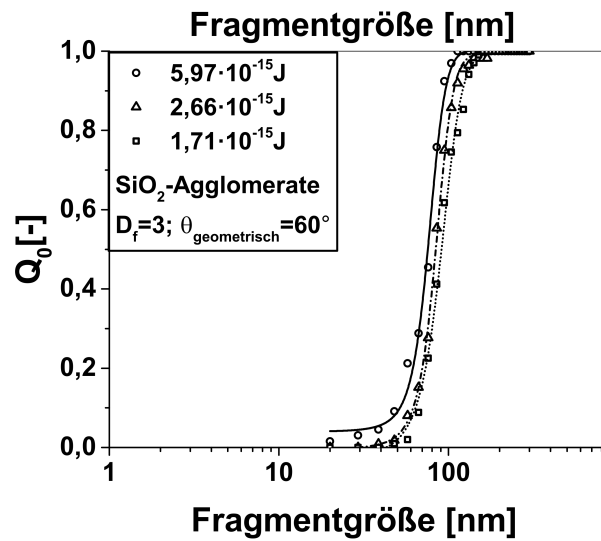
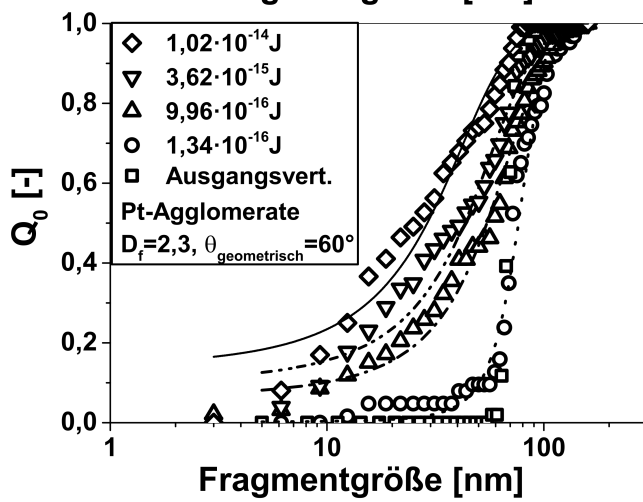
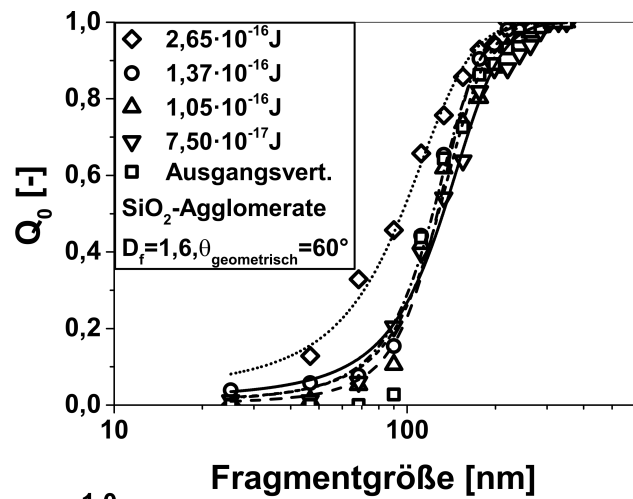
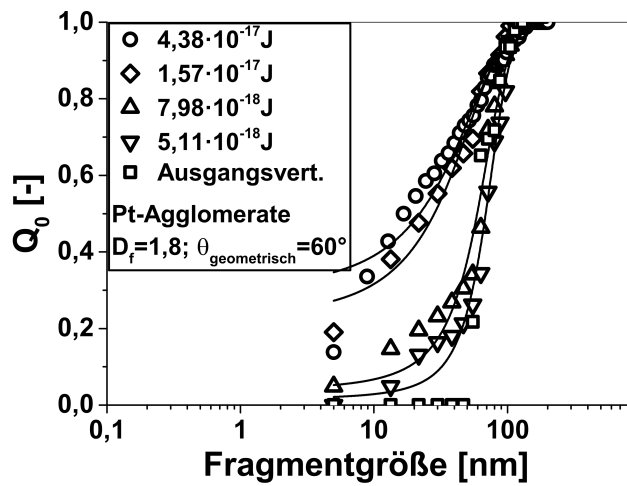


Verteilung der Impaktionsgeschwindigkeit bei einem geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}} = 45^\circ$

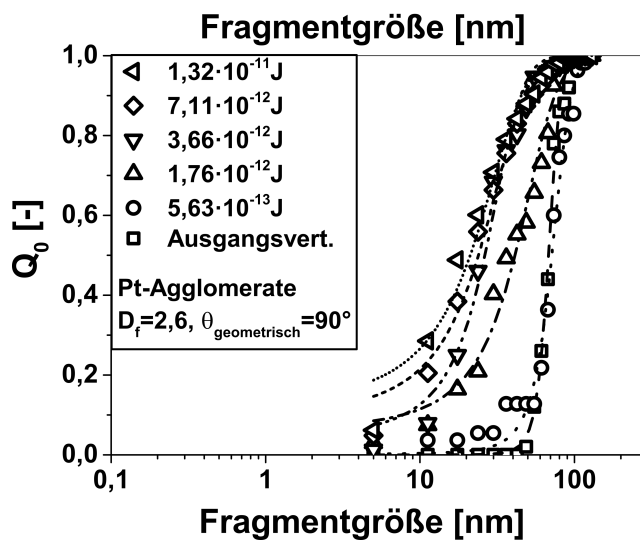
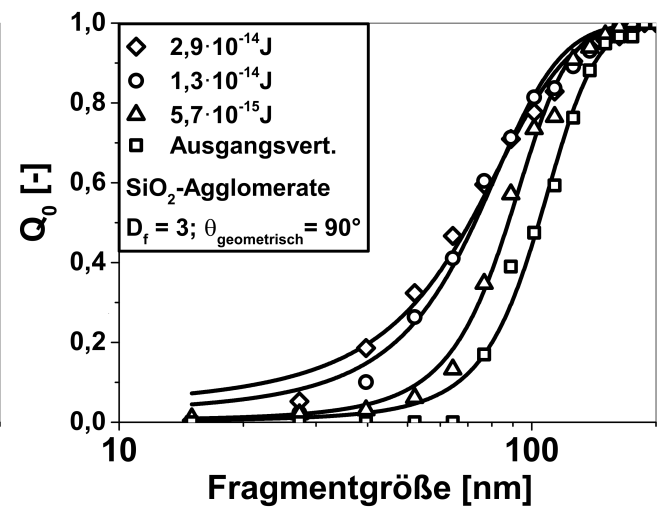
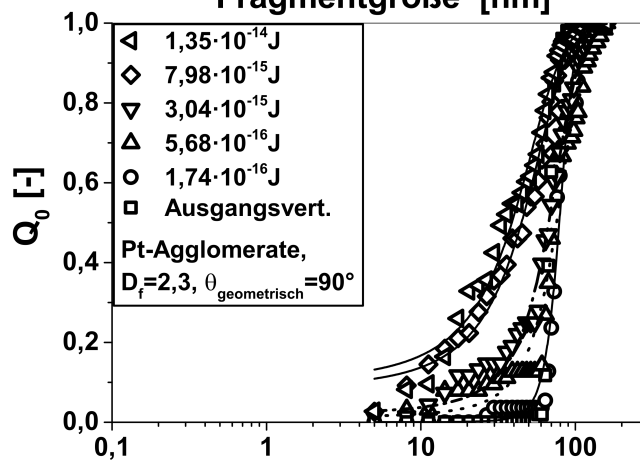
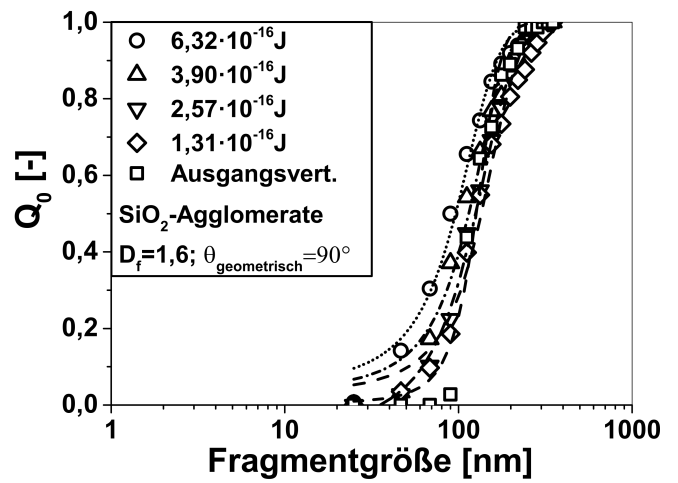
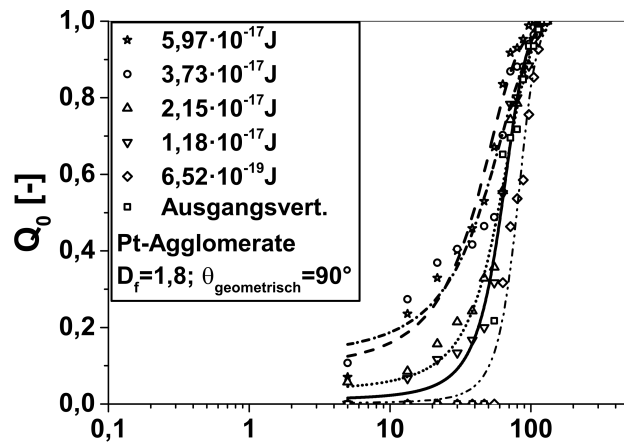


Verteilung der Impaktionsgeschwindigkeit bei einem geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}} = 60^\circ$

Fragmentgrößenverteilungen



Fragmentgrößenverteilungen bei einem geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}} = 60^\circ$



Fragmentgrößenverteilungen bei einem geometrischen Impaktionswinkel von $\theta_{\text{geometrisch}}=90^\circ$

Abschätzung der Impaktionsgeschwindigkeit an der Rohrwand nach Wood (1981)

Für die Abschätzung der Impaktionsgeschwindigkeit der in Kapitel 5.1 beschriebenen Rußagglomerate aufgrund von turbulenten Wirbeln wird das Modell von Wood (1981) verwendet. Die Impaktionsgeschwindigkeit hängt hierbei von der Strömung in Wandnähe und den Partikeleigenschaften ab. Als charakteristische Größe wird die dimensionslose Relaxationszeit verwendet, die mit folgender Gleichung berechnet werden kann.

$$\tau_+ = \frac{\rho_{Russ,eff} \cdot x_{Aggl}^2 \cdot u_*^2}{18 \cdot \rho_{fl} \cdot \nu^2} \quad (9.1)$$

Hierbei ist u_* die Reibungsgeschwindigkeit an der Rohrwand, welche sich mit Gleichung 9.2 berechnet. Die dafür benötigte Scherspannung an der Rohrwand wird mit Gleichung 9.3 berechnet.

$$u_* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho_{fl}}} \quad (9.2)$$

$$\tau_0 = \eta_{fl} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta r} \quad (9.3)$$

Der Ausdruck $\Delta U/\Delta z$ wurde aus CFD-Berechnungen ermittelt und beträgt im maximalen Fall $\Delta U/\Delta z = 3,8 \cdot 10^6 \text{ 1/s}$. Mit einer dynamischen Viskosität von Luft von $\eta_{fl} = 17,4 \cdot 10^{-6}$ und einer Dichte von $\rho = 1,116 \text{ kg/m}^3$ resultiert eine dimensionslose Relaxationszeit von $\tau^+ = 3,24$. Nach Wood (1981) impaktieren die Agglomerate bei dieser dimensionslosen Relaxationszeit im „Eddy Diffusion-Impaction Regime“. Die Impaktionsgeschwindigkeit in dimensionsloser Form kann nach Wood (1981) mit folgenden Gleichungen bestimmt werden:

$$V_+ = \frac{1}{I_B + I_S} \quad (9.4)$$

$$V_+ = \frac{V_{Imp}}{u_*} \quad (9.5)$$

Hierbei sind I_B und I_S Funktionen, die mit nachstehenden Gleichungen bestimmt werden.

$$I_B = 24,2 \quad (9.6) \quad I_S = \frac{14,5}{(D_{Aggl}/\nu)^{2/3}} \cdot [f(\phi) + g(\phi) - f(\phi_1) - g(\phi_1)] \quad (9.7)$$

Der Ausdruck $f(\phi)$ wird mit Gleichung 9.8 und $g(\phi)$ mit Gleichung 9.9 berechnet.

$$f(\phi) = \frac{1}{6} \cdot \ln \left(\frac{(1+\phi)^2}{1-\phi+\phi^2} \right) \quad (9.8) \quad g(\phi) = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \arctan \left(\frac{2 \cdot \phi - 1}{\sqrt{3}} \right) \quad (9.9)$$

Die Ausdrücke ϕ und ϕ_1 werden mit folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\phi = \frac{5}{a} \quad (9.10)$$

$$\phi_1 = \frac{(0,45 \cdot k_+ + A \cdot \tau_+)}{a} \quad (9.11)$$

Der Faktor a hängt vom Diffusionskoeffizienten und der kinematischen Viskosität ab.

$$a = 14,5 \cdot \left(\frac{D_P}{\eta_{fl}} \right)^{1/3} \quad (9.12)$$

$$D_P = \frac{k_B \cdot T \cdot C_C}{3 \cdot \pi \cdot \eta_{fl} \cdot x_{Aggl}} \quad (9.13)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante und C_C die Cunningham-Korrektur. Für die Agglomerate mit einem Durchmesser von $R_{G,Aggl}=70\text{nm}$ ergibt sich eine Cunningham-Korrektur von $C_C=2,34$. Daraus resultiert ein Diffusionskoeffizient von $D_P=3,82 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$.

Die Impaktionsgeschwindigkeit wird in dem in Abbildung 5.1 gekennzeichneten Bereich ausgewertet, obwohl die höchste Turbulenz in der Grenzschicht zwischen Aerosol und Verdünnungsgas auftritt. Allerdings ist der Abstand zur Wand im Vergleich zum Weg, den die Agglomerate aufgrund turbulenter Beschleunigung zurückgelegt, sehr groß. Der zurückgelegte Weg bei den maximalen Energiedissipationsraten kann mit der Näherung von Ammar et al. (2012) bestimmt werden. Daraus ergibt sich eine Flugstrecke der Partikel von 250nm bei einem Abstand zur Wand von 0,67mm. Daraus folgt, dass nur Partikel in Wandnähe auch an dieser impaktieren.